

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**“SUPERFICIES MULTIFUNCIONALES EN MATERIALES DE
CONSTRUCCIÓN BASE CEMENTO PORTLAND OBTENIDAS DURANTE
EL CURADO CON NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS”**

POR

DULCE MARÍA ANAHÍ CRUZ MORENO

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE
CONSTRUCCIÓN**

FEBRERO, 2019

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“SUPERFICIES MULTIFUNCIONALES EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN
BASE CEMENTO PORTLAND OBTENIDAS DURANTE EL CURADO CON
NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS”**

PRESENTA

MC. DULCE MARÍA ANAHÍ CRUZ MORENO

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE
CONSTRUCCIÓN**

**DIRECTOR DE TESIS
DR. GERARDO DEL JESÚS FAJARDO SAN MIGUEL**

**CO-DIRECTORES
DR. ISMAEL FLORES VIVIÁN
DR. ARQUÍMEDES CRUZ LÓPEZ**

FEBRERO, 2019

DEDICATORIA

A Dios

Por protegerme durante todo mi camino y darme fuerzas para superar los obstáculos a lo largo de mi vida.

A mis padres

Leoncio Hermilo Cruz Pérez y María del Rosario Moreno Velázquez, por su apoyo, confianza y cariño incondicional que me han brindado durante toda mi vida.

A mi esposo

Carlos Alberto Ramos Rivera, mi compañero de vida, por su amor incondicional, confianza, y sobre todo paciencia durante este largo camino.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Autónoma de Nuevo León, así como a la Facultad de Ingeniería Civil, por haberme permitido ser parte del programa de Doctorado en Ingeniería con Orientación en Materiales de Construcción.

Agradezco el apoyo económico No. 445438 otorgado por CONACyT, para solventar mis estudios de Doctorado y poder culminarlos con este trabajo de investigación.

Al Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel, mi director de tesis, por el apoyo brindado durante el desarrollo de la tesis, pero sobre todo por su confianza, sus consejos, y paciencia durante mi formación doctoral.

A los Doctores Ismael Flores Vivían y Arquímedes Cruz López, mis codirectores de tesis, por su apoyo durante esta investigación.

Al Dr. Pedro L. Valdez Tamez, Director de la Facultad de Ingeniería Civil, por las oportunidades y apoyo brindado para la culminación del proyecto, además de la revisión de este trabajo.

Al Dr. José Pacheco Farías, por el apoyo en la revisión de este trabajo.

Al personal administrativo de la Subdirección de Estudios de Posgrado, así como al Dr. César A. Juárez Alvarado por su servicio y atenciones.

¡A todos, gracias!

ÍNDICE DE CONTENIDO

DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	v
ÍNDICE DE CONTENIDO DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE CONTENIDO DE TABLAS.....	xi
RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
CONTEXTO DEL ESTUDIO	6
JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO	7
HIPÓTESIS	8
OBJETIVO GENERAL	8
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
CAPÍTULO I.....	10
GENERALIDADES.....	10
1.1 La industria de la construcción y sus retos	11
1.2 La durabilidad de las ECR, perspectiva basada en desempeño.	12
1.3 Degradación de las ECR.....	16
1.4 Mecanismos de transporte en el concreto	20
1.5 Indicadores de desempeño para ECR	21
1.6 Desarrollo de infraestructura en México a partir de indicadores de desempeño.....	25
1.7 Recubrimientos diseñados para la protección de las ECR	30
1.8 Factores que influyen en los recubrimientos/tratamientos superficiales.....	31
1.9 La nanotecnología y la industria de la construcción	32
1.10 Funcionalización de las nanopartículas	33
CAPÍTULO II.....	35
ANTECEDENTES	35

2.1	Las nanopartículas en los materiales cementantes	36
2.2	Aplicación de nanopartículas durante la etapa de curado	42
2.3	Tratamientos superficiales hidrofóbicos	46
2.4	Efecto del tratamiento superficial en la durabilidad del concreto	49
CAPÍTULO III.....		57
DESARROLLO EXPERIMENTAL		57
3.2	ETAPA I. Obtención y caracterización de las NS y NF a partir del proceso sol-gel.	58
3.1.1	Reactivos empleados para la obtención de las NS y NF.	58
3.1.2	Obtención de las NS por el método sol-gel.....	58
3.1.3	Funcionalización de las NS para la obtención de las NF.....	59
3.1.4	Caracterización físico-química de las NS y NF.....	59
3.3	ETAPA II. Determinación de los parámetros de aplicación y ensayos de durabilidad en los morteros.	60
3.3.1	Materiales empleados para la obtención de los especímenes de mortero.	60
3.3.2	Diseño y fabricación especímenes de mortero.	61
3.3.3	Acondicionamiento de los morteros para la obtención de los especímenes.	62
3.3.4	Preparación de los especímenes de mortero para la aplicación del tratamiento.	62
3.3.5	Aplicación de los tratamientos superficiales en los especímenes de mortero.....	64
3.3.6	Postratamiento de los especímenes de mortero.....	65
3.3.7	Evaluación de las propiedades de durabilidad en los especímenes de mortero.	66
3.3.8	Resistividad eléctrica.....	66
3.3.9	Exposición acelerada en ambientes controlados.....	67
3.3.10	Determinación de la sortividad.....	70
3.3.11	Determinación de porosidad abierta o accesible al agua.	70
3.4	ETAPA III. Caracterización y evaluación de las propiedades hidrofóbicas en los especímenes de mortero.....	72
3.4.1	Inspección visual en especímenes con tratamiento hidrofóbicos.	72
3.4.2	Intemperismo acelerado en las superficies de los especímenes de morteros tratados.	73
3.4.3	Evaluación del efecto hidrofóbico en superficies propensas al crecimiento de microorganismos	73
3.4.4	Caracterización físico-química en los especímenes de mortero.	73
CAPÍTULO IV		76
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS		76

4.1	Caracterización físico química de las NS y NF	78
4.1.1	Difracción de rayos X (DRX)	78
4.1.2	Microscopia electrónica de transmisión (MET)	79
4.1.3	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	81
4.2	Evaluación de las propiedades de durabilidad a partir de indicadores de desempeño.	82
4.2.1	Resistividad eléctrica, ρ	82
4.2.2	Efecto en el avance de la carbonatación.	88
4.2.3	Efecto en la difusión de cloruros.	92
4.2.4	Efecto sobre la sortividad.	95
4.2.5	Evaluación de las propiedades hidrofóbicas.	96
4.3	Caracterización físico-química en los especímenes.	103
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		122
Conclusiones		123
Recomendaciones		126
REFERENCIA		127

ÍNDICE DE CONTENIDO DE FIGURAS

CAPÍTULO I – GENERALIDADES.....	10
Figura 1.1 Columna de la línea 2 del metro de Monterrey que presenta problemas de degradación posterior a 10 años de haber sido construida	13
Figura 1.2 Daños encontrados en la inspección visual de varios elementos de un puerto marítimo.....	14
Figura 1.3 Diagrama de flujo del procedimiento para el diseño integral por durabilidad ..	15
Figura 1.4 Esquema de las posibles causas de degradación en las ECR	16
Figura 1.5 Esquema de los factores que influyen en la carbonatación	17
Figura 1.6 Esquema de los principales aspectos microbiológicos, basada en un modelo de corrosión.....	19
Figura 1.7 Esquema de montaje experimental ASTM C 1585	23
Figura 1.8 Esquema de montaje experimental NT Build 492.....	24
Figura 1.9 Esquema de la construcción del NAICM	26
Figura 1.10 Nuevo viaducto alternativo al muelle de Progreso, Yucatán	28
Figura 1.11 Esquema de la funcionalización en laboratorio de nanopartículas base silicio	33
 CAPÍTULO II – ANTECEDENTES.....	 35
Figura 2.1 Efecto de la reacción del NS con el Ca(OH)_2 con respecto del tiempo	37
Figura 2.2 Efecto de la NS en la evolución del calor de hidratación del cemento	38
Figura 2.3 Efecto de la NS en la distribución de tamaño de poro obtenida por a) porosimetría por introducción de mercurio y b) Fisisorción de nitrógeno.....	39
Figura 2.4 Comparativa de la evolución de la resistividad eléctrica en materiales cementantes	40
Figura 2.5 Comparativa entre recubrimiento a) cristalizante y b) polimérico.....	43
Figura 2.6 a) Efecto del porcentaje de las nanopartículas SiO_2 coloidales empleadas en el curado y b) efecto de la profundidad de penetración del agua en la referencia.....	44
Figura 2.7 Imágenes de TEM de microesferas funcionalizadas para la obtención de superficies autolimpiantes a) 500nm, b) y c) 100 nm	47
Figura 2.8 Imagen de MEB de la hoja de loto	48
Figura 2.9 Ejemplos comunes de manchas frecuentes en fachadas	49

CAPÍTULO III – DESARROLLO EXPERIMENTAL	56
Figura 3.1 Obtención de las secciones transversales del espécimen de mortero	62
Figura 3.2 Preparación de los especímenes para su posterior aplicación de los tratamientos	63
Figura 3.3 Aplicación del tratamiento en los especímenes de mortero para su posterior aplicación de los tratamiento REF, T1, T2, T3 o T4	64
Figura 3.4 Determinación de las zonas en los especímenes de REF, C1, C2, T1, T2, T3 o T4	65
Figura 3.5 Morteros con indicador de fenolftaleína.....	68
Figura 3.6 a) Especimen expuesto en ambientes agresivos y b) Secciones obtenidas para determinación del perfil de cloruros	69
Figura 3.7 Ambientes de exposición de especímenes: a) ambiente urbano/industrial (Nuevo León) y b) ambiente marino (Boca del Río, Veracruz)	70
Figura 3.8 Especímenes expuestos en ambiente natural	72
Figura 3.9 Influencia del ángulo de contacto en el efecto hidrofóbico.....	74
 CAPÍTULO IV – ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	 76
Figura 4.1 Difractograma de rayos X obtenido de las nanopartículas de NS	78
Figura 4.2 Imágenes de MET de las a) NS y b) NF obtenidas a 100 nm	79
Figura 4.3 Imágenes de MET de las NS obtenidas para esta investigación a) 200 nm, b) 50 nm, y obtenidas por Li c) 200 nm	80
Figura 4.4 Espectro de infrarrojo obtenido de las NS y NF	81
Figura 4.5 Evolución de la resistividad eléctrica en la Z1 de las muestras con y sin tratamiento.....	84
Figura 4.6 Evolución de la resistividad eléctrica en la Z2 de las muestras tratadas y sin tratar	86
Figura 4.7 Avance de carbonatación evidenciado con indicador de fenolftaleína en los especímenes con y sin tratamiento.....	88
Figura 4.8 Comparativa del avance de carbonatación evidenciado en los especímenes C1, C2, T2, T3 y T4	90
Figura 4.9 Contenido de cloruros de especímenes T1 y T2 con su respectiva REF	92
Figura 4.10 Comparativa del contenido de cloruros en los diversos tratamientos hidrofóbicos	93

Figura 4.11 Contenido de cloruros de especímenes T1, T2, T3 y T4 con su respectiva REF	94
Figura 4.12 Determinación del ángulo de contacto en muestras con tratamiento hidrofóbico	97
Figura 4.13 Determinación del ángulo de contacto en T4	98
Figura 4.14 Efecto de degradación de la superficie en exposición durante 6 meses en ambiente urbano/industrial (Nuevo León)	99
Figura 4.15 Efecto de degradación de la superficie en exposición durante 6 meses en ambiente marino (Boca del Río, Veracruz)	100
Figura 4.16 Efecto de degradación de la superficie con humedad constante	101
Figura 4.17 Micrografías comparativas de la superficie de las muestras a) REF, b) T1 y c) T2 a una magnificación de 500X.....	103
Figura 4.18 Micrografías comparativas de la superficie de las muestras a) REF, b) T1 y c) T2 a una magnificación de x2000	104
Figura 4.19 Micrografías comparativas de la superficie de las muestras a) C2 y b) T2 ..	105
Figura 4.20 Micrografías comparativas de la superficie de las muestras a) T2, b) T3 y c) T4.....	106
Figura 4.21 Termograma diferencial de la superficies con y sin tratamiento sin exposición	108
Figura 4.22 Termograma diferencial de la superficies con y sin tratamiento posterior a 500 h de exposición.....	108
Figura 4.23 Termograma de la superficies con y sin tratamiento sin exposición	109
Figura 4.24 Termograma de superficies con y sin tratamiento posterior a 500 h de exposición.....	109
Figura 4.25 Porcentaje de portlandita presente en las muestras con y sin tratamiento ..	110
Figura 4.26 Distribución de tamaño de poro en la Z1 de las muestras con y sin tratamiento.....	113
Figura 4.27 Isotermas de absorción en la Z1 de morteros con y sin tratamiento	114
Figura 4.28 Espectro de raman en muestras sin exposición, con y sin tratamiento	116
Figura 4.29 Espectro de raman en muestras después de 21 días de exposición con y sin tratamiento.....	116
Figura 4.30 Espectro de raman de las muestras con y sin tratamiento posterior a la degradación.....	117

Figura 4.31 Espectros de FTIR obtenidos de la superficie de las muestras con y sin tratamiento comercial.....	119
Figura 4.32 Espectros de FTIR obtenidos de la superficie de las muestras tratadas con NS y NF	120

ÍNDICE DE CONTENIDO DE TABLAS

CAPÍTULO I – GENERALIDADES.....	10
Tabla 1.1 Criterios para evaluar la probabilidad de corrosión en concretos a partir de la resistividad eléctrica (NMX-C-514-ONNCCE)	22
Tabla 1.2 Criterios para evaluar permeabilidad de ion cloruro (ASTM C 1202).....	23
Tabla 1.3 Criterios para evaluar la resistencia al ingreso de cloruros (NT Build 492)	25
Tabla 1.4 Parámetros establecidos para la construcción	27
Tabla 1.5 Parámetros establecidos para la construcción	28
Tabla 1.6 Indicadores de durabilidad mínimos requerido para construcciones durables..	29
CAPÍTULO II – ANTECEDENTES.....	35
Tabla 2.1 Efecto del tratamiento superficial sobre la absorción de agua en el concreto ..	51
Tabla 2.2 Efecto del tratamiento superficial sobre la carbonatación en el concreto	54
Tabla 2.3 Efecto del tratamiento superficial sobre la penetración de cloruros en el concreto.....	55
CAPÍTULO III – DESARROLLO EXPERIMENTAL	56
Tabla 3.1 Composición físico - química del cemento	60
Tabla 3.2 Materiales empleados para el diseño de un mortero.....	61
Tabla 3.3 Características de los tratamientos superficiales aplicados	64
CAPÍTULO IV – ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	76
Tabla 4.1 Promedios de las profundidades de carbonatación obtenidas en los especímenes de REF y tratados con T1 y T2	89
Tabla 4.2 Promedios de las profundidades de carbonatación obtenidas en los especímenes C1, C2, T2, T3 y T4	91
Tabla 4.3 Tasas promedio de absorción inicial y secundaria	95
Tabla 4.4 Área superficial y distribución del diámetro de poro en las muestras con y sin tratamiento.....	112

RESUMEN

MC. Dulce María Anahí Cruz Moreno
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Civil

Fecha de Graduación: Febrero, 2019

Título del estudio: **SUPERFICIES MULTIFUNCIONALES EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN BASE CEMENTO PORTLAND OBTENIDAS DURANTE EL CURADO CON NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS**

Número de páginas: 127

Candidato para obtener el grado de Doctor en Ingeniería con Orientación en Materiales de Construcción.

Área de estudio: **Ingeniería Civil**

En el presente trabajo se determinaron las propiedades multifuncionales obtenidas a partir de la aplicación de nanopartículas base silicio (NS) y funcionalizadas (NF) inducidas durante el curado como una opción para mejorar la durabilidad y adicionar propiedades hidrofóbicas y fungicidas en los materiales base cemento portland a edades tempranas. Para ello, se fabricaron especímenes de mortero con una relación $a/c = 0.65$, a los cuales se aplicaron los tratamientos derivados de una combinación de las NS y NF al 0.1% con respecto al volumen del agua empleada para curado. Donde T1 corresponde al tratamiento con NS, T2 al tratamiento con NF, T3 a un tratamiento combinado, es decir la mezcla de NS y NF en el agua de curado y por ultimo un tratamiento en dos pasos es denominado T4, aplicando primero el T1, seguido por el T2. Cabe destacar que la aplicación de los tratamientos T1, T3 y T4 (primer paso) se realizó por 72 h, y para T2 y T4 (segundo paso) se aplicó en dos capas, 0.5 h entre cada capa. Al finalizar el tratamiento, se colocaron en inmersión durante 3 días. Al término de estos días, se sometieron a cortes transversales de 16 mm de longitud y 50 mm de diámetro, para el posterior monitoreo constante de la resistividad durante 112 días. Por otra parte, para evaluar el efecto que ejercen los diversos tratamientos, se sometieron especímenes en ambientes ricos en CO_2 y Cl^- . Finalmente, se sometieron los especímenes a ensayos de caracterización, a través de las técnicas MEB, Fisisorción de N_2 , DTA-TGA y FITR, para determinar los cambios microestructurales en las muestras de mortero además de la determinación del ángulo de contacto y Raman para evaluar la degradación de las propiedades hidrofóbicas.

Contribuciones y Conclusiones: Los resultados indicaron una disminución en la profundidad de carbonatación y difusión de los iones Cl^- , además de un incremento de la resistividad en los especímenes tratados debido a la reducción de las interconexiones de los poros; por ende, una reducción en la permeabilidad e incremento en la durabilidad. Por otra parte, se comprueba la obtención de las propiedades multifuncionales a partir de la combinación de las NS y NF para el desarrollo de propiedades hidrofóbicas, y posterior inhibición del crecimiento de microorganismos.

INTRODUCCIÓN

Los problemas de durabilidad en las estructuras de concreto reforzado (ECR) comienzan con la interacción del medio con la superficie [1–5]. A corto o mediano plazo, esta interacción promueve el ingreso de especies agresivas que provocan el deterioro de las ECR, siendo la corrosión del acero de refuerzo uno de los más importantes [6–8].

Adicionalmente, se tiene registro que más del 50% de los problemas de deterioro que han sido encontrados fueron debidos a la alta permeabilidad y/o a la baja calidad del concreto obtenidas desde la concepción [9,10]. En efecto, la permeabilidad favorece el mecanismo de transporte de los principales agentes agresivos (el dióxido de carbono (CO_2), cloruros (Cl^-) y sulfatos (SO_4^{2-})) hacia el interior de las ECR [11,12]. No obstante, ésta es relacionada directamente con la estructura porosa de los materiales basados en cemento portland; a su vez, es influenciada por la relación agua/cemento (a/c), tamaño, volumen y distribución de los poros, las interconexiones de los poros capilares, entre otros [13–15].

La porosidad está condicionada por el tipo y la cantidad de cemento empleado, el nivel de compactación y transporte, y en su caso, por el tiempo y el tipo de curado empleado [9,16,17]. En lo que respecta al curado, es visto como una de las principales etapas del sistema constructivo de las ECR, debido a que es de gran ayuda y contribuye en el logro de muchas de sus propiedades, ya que se encarga de impulsar la hidratación del cemento a través de un control de temperatura y movimientos de humedad de la superficie hacia el interior. Sin embargo, un proceso inadecuado de curado (o la ausencia) del concreto pueden dar lugar a una porosidad elevada, especialmente en la superficie externa del concreto y por ende a la disminución de su durabilidad.

Hoy en día existen una gran variedad de productos que aseguran ofrecer una serie de beneficios a la superficie del concreto; desde incremento en las propiedades mecánicas hasta la reducción de la permeabilidad. No obstante, dichos productos, ya sea añadidos durante o después del proceso de curado, no están logrando los

beneficios ofrecidos ni las necesidades de la industria de la construcción. En efecto, se han encontrado problemas asociados con una inadecuada aplicación, degradación provocada por la exposición constante a los rayos UV, incompatibilidad química y por tanto pérdida de la adherencia entre éste y el sustrato [18–20].

Durante las últimas décadas se han generado un extenso número de investigaciones donde se han propuesto productos, métodos o técnicas para asegurar, incrementar o recuperar dicha durabilidad, los cuales van desde la aplicación de campos eléctricos o sistemas de vacío, hasta propuestas más simples como los tratamientos superficiales [9,17,21–23].

En la actualidad, además de mitigar los problemas de durabilidad ocasionados durante la concepción de las ECR, es deseable convertirlas en estructuras verdaderamente activas que asuman un rol innovador para cumplir con las exigencias del mercado, garantizando el cumplimiento de los requisitos basados en indicadores de desempeño (o prestacionales). Lo anterior, debe permitir el desarrollo de productos diferenciados con alto valor agregado a partir de la obtención de propiedades multifuncionales. Es decir que las ECR desarrollen o integren dos o más propiedades complementarias entre sí, con el fin de proveer ventajas que permitan desarrollar nuevas estrategias para la optimización de los recursos.

Debido principalmente al impacto económico causado por el problema de durabilidad, en las últimas décadas se han propuesto diversos métodos para mejorar las ECR y que éstas sean más durables. Sin embargo, la estrategia más comúnmente adoptada, consiste en retrasar el proceso de degradación del concreto reforzado mediante la disminución de la porosidad, reduciendo la relación de a/c [24–29]. En los últimos años, la nanotecnología se ha ido incorporando cada vez más en la industria de la construcción debido a los beneficios potenciales que esta ofrece [30–32]. En estudios previos, se han ingresado nanopartículas mediante migración en morteros endurecidos y se comprobó el bloqueo de los poros,

provocando una disminución de la permeabilidad [9,23]. Otros métodos han sido desarrollados a partir de la introducción de nanopartículas en materiales base cemento portland aplicada a edades tempranas [27,33,34].

Estas técnicas han comprobado los efectos benéficos de la interacción de las nanopartículas con ciertas fases de la matriz de los materiales cementantes, lo que provoca una reducción de las interconexiones de los poros a través del incremento de los silicatos de calcio hidratados (C-S-H) y, por ende, un incremento en la resistividad eléctrica, siendo esta una propiedad física muy importante. La resistividad se define como la resistencia u oposición que se presenta al flujo de corriente eléctrica a través del concreto. Así mismo, el concreto es un material semiconductor cuya resistividad puede modificarse, en función de sus variables, en este caso debido a la interacción entre las nanopartículas y los materiales cementantes. No obstante, éstas técnicas presentan desventajas asociadas principalmente a la complejidad de la aplicación en obras o elementos reales. Debido a esto, se han estado desarrollando investigaciones donde se ha empleado la nanotecnología para modificar la superficie de las ECR a través de la aplicación de tratamientos superficiales menos complejos. Sin embargo, estos tratamientos no están cumpliendo con el objetivo para el cual fueron diseñados debido a la inestabilidad de compuestos depositados en las superficies, abriendo el paso a nuevas investigaciones [9–13]. Lo anterior, hace necesaria la búsqueda de nuevos materiales o la funcionalización de los ya existentes, principalmente para la fabricación de productos para uso en superficies base cemento portland, que permitan el logro de propiedades hidrofóbicas y autolimpiantes. Por lo tanto, en el presente trabajo se analizó el efecto de la influencia de los movimientos de humedad a partir del curado con agua en materiales base cemento portland convirtiéndolo en un medio propicio para el ingreso de las nanopartículas base silicio (NS) y nanopartículas funcionalizadas base silicio (NF) aplicadas durante el curado como se describe en el capítulo 3, con el objetivo de mejorar la durabilidad y adicionar propiedades hidrofóbicas a la superficie de materiales base cemento portland a partir de la obtención de propiedades multifuncionales.

CONTEXTO DEL ESTUDIO

En nuestro país existe un gran desarrollo de infraestructura propensa a sufrir algún tipo de deterioro debido a la presencia en el entorno de especies agresivas, que atacan la superficie, o bien penetran mediante la porosidad presente en la matriz de las ECR, y que puede acentuarse como consecuencia de un inadecuado seguimiento del proceso constructivo [40]. Sin embargo, la calidad de la superficie de las ECR es un factor crítico que gobierna la durabilidad de éstas. En este sentido, la pérdida de durabilidad en las ECR inicia a partir de la interacción de la superficie del concreto con el medio ambiente induciendo el ingreso de especies agresivas que provocan su deterioro, siendo la corrosión del acero de refuerzo uno de los más importantes [1–4]. Cada año se generan gastos por más de 18 mil billones de USD en rehabilitaciones o reparaciones en las ECR debido al deterioro [6–8]. No obstante, los métodos de prevención hasta ahora utilizados, no han sido suficientes para lograr la mitigación de los problemas de deterioro generados principalmente por los ataques del ion Cl^- , CO_2 y SO_4^{2-} [9,11,12,41].

Por otra parte, el uso de las nanopartículas favorece el desarrollo de nuevas y novedosas propiedades funcionales como el mejoramiento de las propiedades mecánicas, hidrofóbicas [42], superhidrofóbicas [43–45], omnifóbicas [46,47], hielofóbicas, autolimpieza [48–50], bactericidas [51–53], por mencionar a las más importantes. No obstante, estas propiedades no logran perdurar dado a que, la mayor parte de estos productos, son inestables debido a su composición o tipo de aplicación. Es de resaltar además que los métodos y/o productos disponibles en el mercado no han sido satisfactorios para la industria de la construcción, debido a sus elevados costos, requerimientos de aplicación, además de ser productos que solo buscan brindar resultados iniciales, garantizando un efecto protector durante un periodo no mayor a 5 años en interiores, y a 1 año en exteriores. Así mismo, la protección proporcionada por la mayoría de los tratamientos superficiales varía según el tipo de aplicación, las propiedades físicas - químicas (tanto del agente activo como del sustrato), ya que deben cumplir una serie de requisitos con el fin de

prolongar la vida útil de las ECR. Por ello, la protección de las ECR a través de tratamientos superficiales es un problema complejo que incluye diversos mecanismos físicos y químicos, lo que obliga al desarrollo de métodos o productos que logren más de una propiedad, obteniendo ECR con superficies multifuncionales, que sean capaces de evitar o prevenir a más de un problema de degradación y así prolongar su tiempo de vida útil.

JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO

Hoy en día, las ECR se ven afectadas por la disminución de la durabilidad durante sus primeros años de servicio. En efecto, la durabilidad puede disminuir hasta en un 40% durante la concepción de las ECR [5,41,54]. Por lo tanto, las ECR quedan vulnerables hacia los agentes externos presentes en el medio que lo rodea tales como ion Cl^- , CO_2 y SO_4^{2-} .

Por lo tanto, la industria de la construcción requiere de productos o técnicas que garanticen el incremento o aseguren los requisitos basados en desempeño como una elevada resistividad eléctrica, una baja permeabilidad, un bajo coeficiente de difusión de cloruros y/o carbonatación; que al menos en su conjunto mantengan la durabilidad estimada durante el diseño [55–57]. Adicionalmente, deben poder brindar otras propiedades tales como: autolimpieza [48,58,59], bactericidas [51,52], anti-moho, anti-humedad, entre otras [49,57,60–63].

En la actualidad, existen investigaciones que aplican la nanotecnología como una opción de prevención en la forma de tratamientos superficiales que benefician a las ECR adicionándoles propiedades superhidrofóbicas, autolimpiantes y bactericidas [30,32,64–69]. No obstante, este tipo de tratamientos no logran garantizar una adecuada estabilidad en la superficie y por ende generan una protección muy limitada.

Por lo tanto, en el presente trabajo se evalúan las propiedades multifuncionales obtenidas a partir de la aplicación de las NS y NF introducidas durante el curado como una opción para mejorar la durabilidad y adicionar propiedades hidrofóbicas

a edades tempranas en los materiales base cemento portland. Partiendo de lo anterior, se pretende promover un método alternativo para incrementar o restablecer la durabilidad de diseño, utilizando el concepto de curado y reduciendo el uso de técnicas complejas para la introducción de las nanopartículas, y así garantizar propiedades multifuncionales que reduzcan el grado de degradación por ataques químico, físico y/o biológico. Por otra parte, el conocimiento generado en este proyecto contribuirá al desarrollo de procedimientos alternos, que faciliten o aporten soluciones a los problemas de degradación actuales, ya sean estético como el crecimiento de microorganismos o de durabilidad, los cuales pueden ser mitigados mediante la aplicación de un procedimiento como el descrito en este proyecto.

HIPÓTESIS

Debido a los movimientos de humedad que ocurren durante el curado con agua en los materiales base cemento portland, éste se convertirá en un medio propicio para promover el ingreso de las nanopartículas base silicio y nanopartículas funcionalizadas, logrando con ello el incremento de la durabilidad a partir del incremento de la resistividad eléctrica, disminución de la permeabilidad a los cloruros y al paso de CO_2 ; además se desarrollarán propiedades hidrofóbicas en la superficie de los materiales logrando con ello superficies multifuncionales.

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar propiedades multifuncionales en materiales de construcción base cemento portland mediante tratamientos superficiales a partir del uso de NS y NF inducidas durante el proceso de curado; así como determinar mediante índices de desempeño las propiedades de durabilidad e hidrofobicidad.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Determinar los parámetros de síntesis y caracterización de las NS y NF, obtenidas por el método sol-gel, para su posterior evaluación de las propiedades físico-químicas de las mismas por medio de análisis de MET, FTIR, DRX.
- ❖ Establecer las condiciones mínimas de aplicación de las NS y NF (tiempo y tipo de aplicación de las nanopartículas) durante el proceso de curado con agua en los morteros.
- ❖ Determinar el efecto de las propiedades de durabilidad a partir de índices de desempeño mediante el seguimiento de la resistividad eléctrica, concentración de cloruros a distintas profundidades, profundidad de carbonatación y determinación de la permeabilidad al agua en los especímenes tratados y sin tratar.
- ❖ Evaluar el desempeño de la aplicación de los tratamientos hidrofóbicos en especímenes de materiales base cemento portland, a partir de una exposición en ambientes naturales (ambiente urbano-industrial y marino-industrial).
- ❖ Evaluar la estabilidad de los tratamientos hidrofóbicos en las superficies de los morteros, así como la comparación de dichos tratamientos con 2 productos comerciales ya existentes.
- ❖ Determinar el desempeño de las propiedades multifuncionales en especímenes de mortero tratados NS y NF, mediante la determinación del ángulo de contacto del agua, antes, durante y después de la exposición a ciclos de envejecimiento acelerado (siguiendo la norma ISO 11341) y exposición a los diferentes ambientes descritos en el punto anterior.
- ❖ Caracterizar los especímenes antes y después de la aplicación de los tratamientos hidrofóbicos, mediante análisis físico-químicos como Fisisorción de N₂, MEB-EDS, FTIR, DRX, DTA-TGA y Raman.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1.1 La industria de la construcción y sus retos

La construcción es una de las industrias más importantes que contribuyen al crecimiento socioeconómico de un país. Sin embargo, cada día se enfrenta a grandes retos que resaltan la necesidad de reconsiderar la mejora de los procesos de construcción, de los materiales y/o de las tecnologías empleadas. Por ello, la industria de la construcción presenta grandes desafíos debido a los cambios que obliga la iniciativa conocida como “Industria 4.0”, que surge a partir del uso inteligente de los recursos para la creación de edificaciones sostenibles. Esto muestra, que la industria de la construcción tiene un gran potencial en el avance del desarrollo sostenible al abordar cuestiones relacionadas con el entorno económico, social y ambiental. Los rápidos avances en las tecnologías, procesos de fabricación y aplicaciones favorecen a la productividad de un país [70,71].

La Industria 4.0 se encarga de la integración sistemática del ser humano en el proceso de fabricación, a fin de tener una mejora continua y centrarse en las actividades de mayor valor agregado y evitar pérdidas para crear un ambiente más amigable [72]. El término Industria 4.0 significa la cuarta revolución industrial que se define como un nuevo nivel de organización y control sobre toda la cadena de valor del ciclo de vida de los productos; está orientado a requisitos de clientes cada vez más individualizados. En realidad, este sigue siendo un tema visionario, pero con un concepto realista que incluye el internet de las cosas, internet industrial, fabricación inteligente y fabricación basada en la nube; en países desarrollados, estos se emplean frecuentemente [73]. Por lo que, para lograr la mejora continua en nuestro país, la industria de la construcción debe acoplarse a esta nueva iniciativa para lograr una visión general e identificar los desafíos o problemas, y así alcanzar construcciones sostenibles y funcionales basadas en índices de desempeño [72].

En las últimas décadas, la industria de la construcción se ha convertido gradualmente en uno de los mercados más impactantes a nivel mundial, por ello, el

tema de la durabilidad de las estructuras de concreto reforzado (ECR) es un tema de gran interés [74,75].

1.2 La durabilidad de las ECR, perspectiva basada en desempeño.

De acuerdo con el Comité 201 del ACI (American Concrete Institute), la durabilidad del concreto se define como su resistencia a la acción del clima, a los ataques químicos, a la abrasión o a cualquier otro proceso de deterioro [76]. Por otra parte, el comité 365 del ACI, define a la durabilidad como la capacidad de mantener la capacidad de servicio de un producto, componente, ensamblaje o construcción durante un tiempo específico. La capacidad de servicio se considera como la capacidad de las ECR para realizar la(s) función(es) para la(s) que se diseñan y construyen [77].

A nivel mundial, existen organismos como el Instituto Americano del Concreto (ACI); la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM); la Asociación del Cemento de Portland (PCA); la Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión (NACE International); la Reunión Internacional de Laboratorios y Expertos en Materiales, Sistemas de Construcción y Obras (RILEM), entre otros; encargados de establecer las recomendaciones y las normativas o procesos que puedan ser aplicables para la predicción futura de la calidad y durabilidad de las ECR [41]. En general, todas coinciden en que un concreto durable, debe mantener su forma original, su calidad y sus propiedades de servicio al estar expuesto al ambiente por un periodo prolongado.

Por otra parte, la durabilidad de las ECR es un tema de gran interés, debido a que más del 50% de las ECR están sufriendo problemas de deterioro debido a la alta permeabilidad o baja calidad del concreto [41]. Los principales problemas comienzan a partir de la constante interacción del medio con la superficie [1–5]. A corto o mediano plazo, la interacción entre el medio de exposición y el concreto promueve el ingreso de agentes externos que provocan el deterioro de las ECR

(véase figura 1.1), siendo la corrosión del acero de refuerzo uno de los más importantes. Cada año se generan gastos superiores a los 18 mil billones de USD en rehabilitaciones o reparaciones en las ECR debido a este fenómeno [6–8].



Figura 1.1 Cabezal de la línea 2 del Metro de Monterrey que presenta problemas de degradación posterior a 10 años de haber sido construida.

Actualmente, los países desarrollados y subdesarrollados adoptan el uso y manejo de normativas y/o códigos que establecen las condiciones mínimas de diseño y fabricación para ECR más durables. Por lo general, establecen los parámetros, recomendaciones y criterios fundamentales para facilitar las bases para el diseño por desempeño y/o durabilidad en ECR expuestas a diversos medios de exposición. De tal forma que, las ECR deberían mantener su estado original de diseño además de sus propiedades de servicio a pesar de las condiciones variables del medio de exposición [78–80]. Si bien este tipo de normativas y/o códigos de diseño eran innovadoras hace un par de décadas, en la actualidad, para garantizar ECR más durables, se deben tener en cuenta los posibles mecanismos de degradación que puedan afectarlas, así como el posible grado de exposición que vaya a incidir sobre cada ECR (véase figura 1.2) [81].

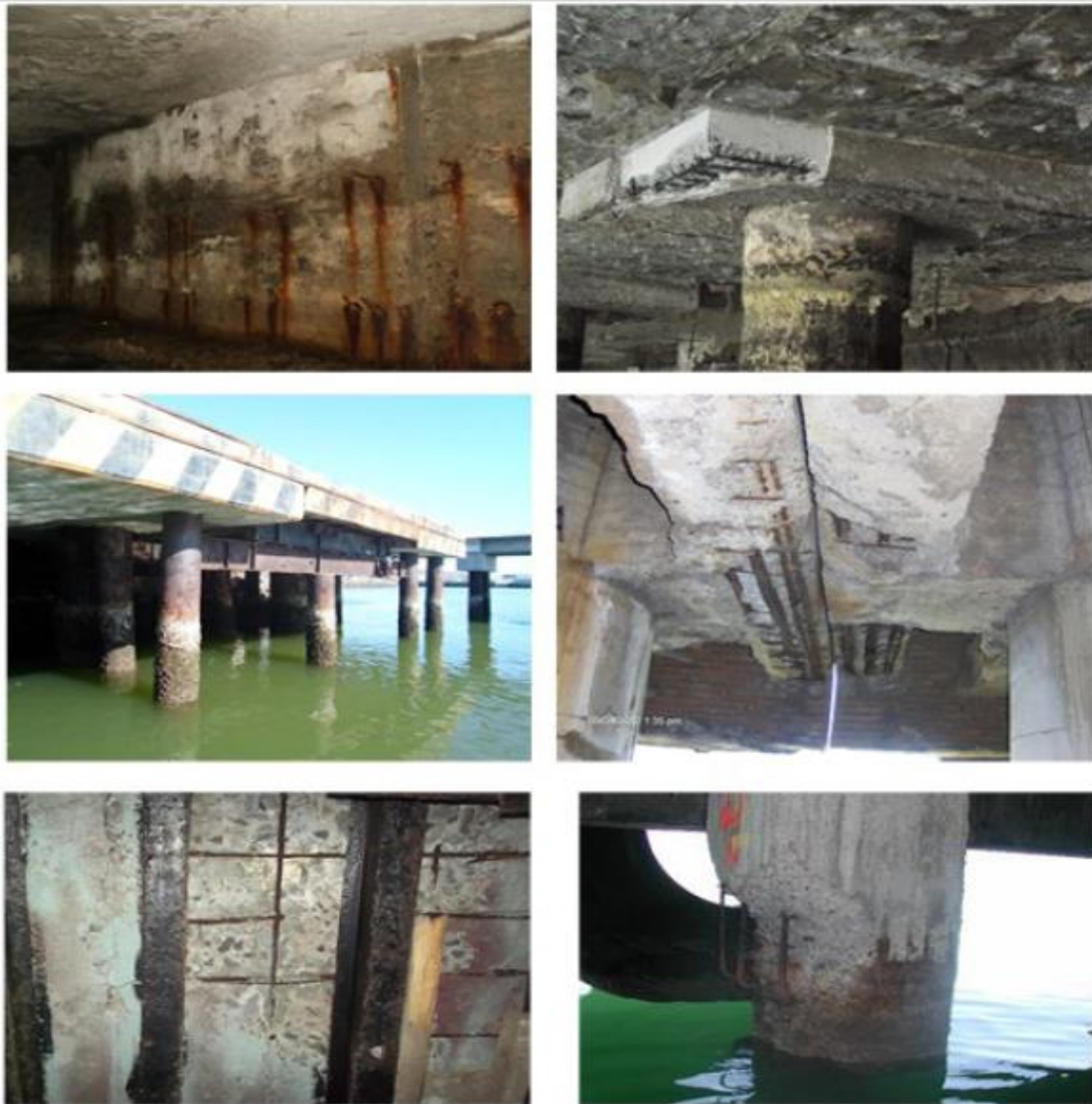


Figura 1.2 Daños encontrados en la inspección visual de varios elementos de un puerto marítimo [81].

Actualmente, las recomendaciones no observan la determinación directa de la durabilidad, sino que proporcionan las reglas simples de lo que se debe, o no hacer, para la obtención de una ECR más durable (véase figura 1.3) [41,81]. Sin embargo, para estos tipos de diseños solo se toman en cuenta algunos factores críticos.

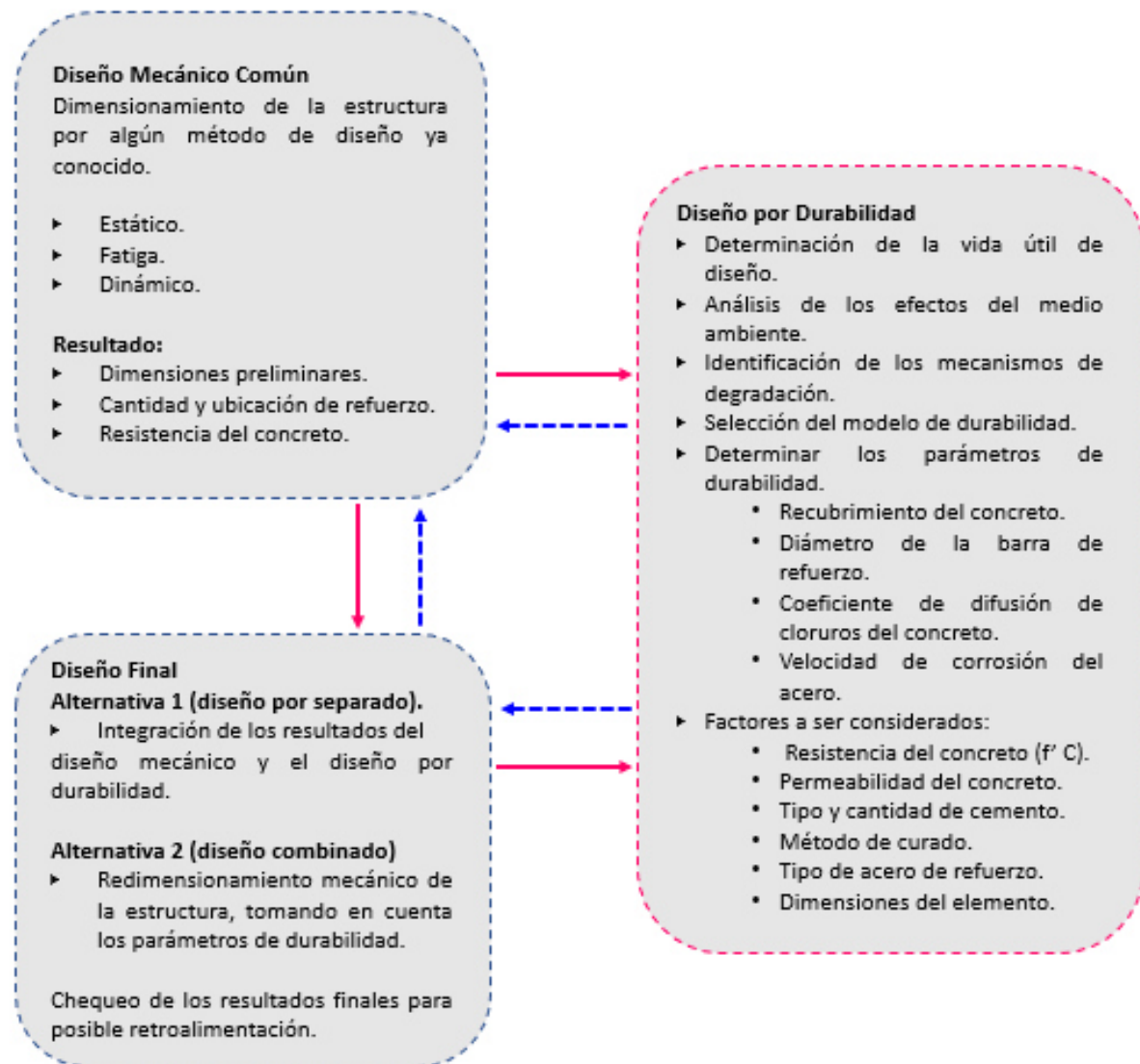


Figura 1.3 Diagrama de flujo del procedimiento para el diseño integral por durabilidad [82].

La pérdida de durabilidad se ve afectada por la presencia de diversos agentes externos y condicionantes ambientales no óptimos, lo que genera una degradación constante en las ECR, llevándola a su consecuente deterioro. Sin embargo, existen casos en ECR que presentan problemas de deterioro a edades tempranas a causa de un mal seguimiento constructivo, el cual va desde un diseño inadecuado de la mezcla, exceso de mezclado, mala colocación y compactación, hasta la ausencia de un curado apropiado, lo que promueve a una pérdida de durabilidad prematura.

1.3 Degradación de las ECR.

Los mecanismos de degradación en las ECR se clasifican como: mecánicos, físicos, químicos, biológicos y estructurales [83]. En figura 1.4 se presenta una lista de las posibles causas que originan cada uno de estos mecanismos.

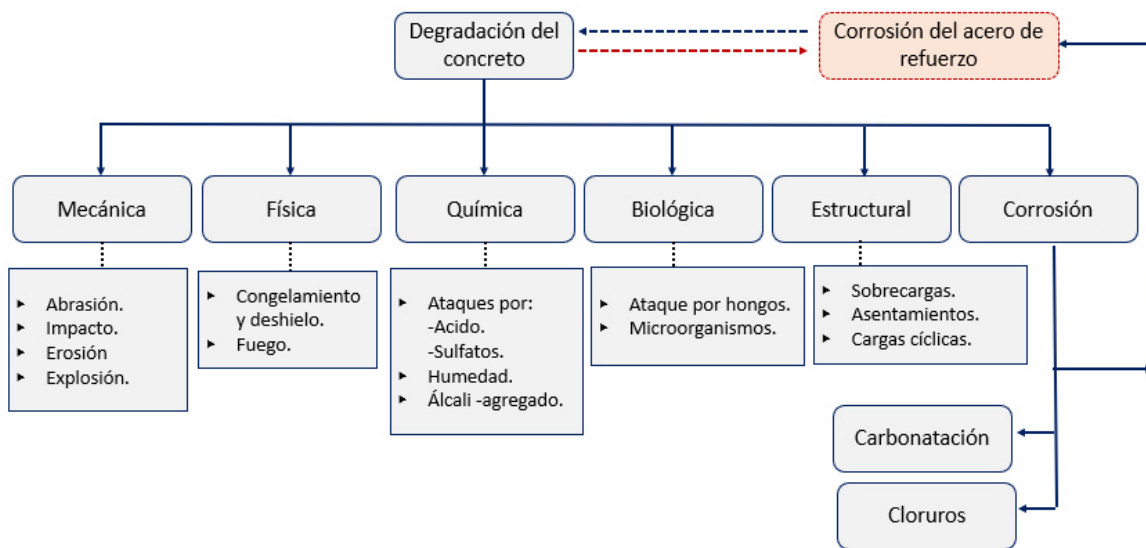


Figura 1.4 Esquema de las posibles causas de degradación en las ECR [83].

Los mecanismos de degradación del concreto y la corrosión del acero de refuerzo están íntimamente ligados, dado a que uno conlleva al otro. Sin embargo, en términos de durabilidad, los principales mecanismos de degradación que afectan al concreto son la corrosión del acero de refuerzo, ataques biológicos y ataques químicos, entre otros.

A continuación, se describen los mecanismos de degradación por corrosión provocada por carbonatación y cloruros, así como el biológico debido al crecimiento de microorganismos.

❖ Carbonatación

La carbonatación del concreto es el resultado de la reacción entre el dióxido de carbono presente en la atmósfera y los diferentes hidratos presentes en las pastas de cemento (principalmente con la portlandita). La carbonatación es un proceso de degradación que se encarga de reducir la alcalinidad del concreto hasta valores de pH alrededor de 9. Sin embargo, para el caso del concreto simple, esta reacción no significa ninguna pérdida de durabilidad, al contrario, esta se ve favorecida por la densificación de los poros debido a la formación de productos de carbonato de calcio (véase figura 1.5) [83].

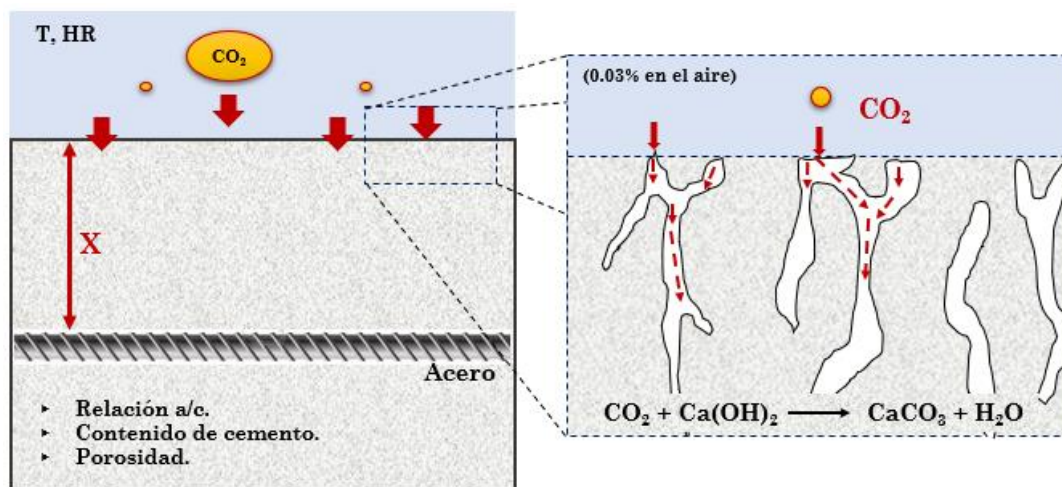


Figura 1.5 Esquema de los factores que influyen en la carbonatación.

Cuando las ECR presentan carbonatación, éste se vuelve un problema de deterioro debido a que la capa pasiva del acero de refuerzo se pierde y comienza la oxidación (disolución) del acero, y consecuentemente la posibilidad del inicio de la corrosión generalizada, con el desarrollo de productos de corrosión. Sin embargo, este período varía dependiendo de los factores propios de la ECR y del medio de exposición.

❖ **Cloruros**

La penetración de los cloruros ocurre a través de los poros del concreto dando lugar a un ataque químico, que es producido por la acción de este ion que se encuentra normalmente disuelto en el agua que está en contacto con la superficie del concreto. Dependiendo de la concentración de iones cloruro en la solución de poro, el cemento se combinará, o no con ellos. La concentración de cloruros disminuye a medida que incrementa la profundidad hacia el interior del concreto, pero si supera un valor umbral, podría causar la corrosión por picadura del acero de refuerzo. Sin embargo, la presencia de éstos no significa daños en sí para el concreto, dado que son una gran amenaza para el acero de refuerzo. La presencia de iones cloruro en el concreto influye en la modificación en el potencial electroquímico del acero [83].

Los iones cloruro atacan la capa protectora del óxido formada en el acero por el medio químico altamente alcalino ($\text{pH} = 12.5$) presente en el concreto. Los cloruros se pueden introducir en el concreto, ya sea con los materiales de la mezcla (aditivos, agregados, o agua), o a través de la exposición a las sales anticongelantes, al agua de mar o a la brisa marina de las costas [83].

❖ **Biológico**

La degradación por microorganismos se debe a la deposición de ácidos corrosivos en las superficies de los materiales cementantes [84], debido al crecimiento biológico. A la larga pueden ocasionar la degradación en los materiales de forma estética, química y física al momento de penetrar y desestabilizar el pH del sustrato (véase figura 1.6).

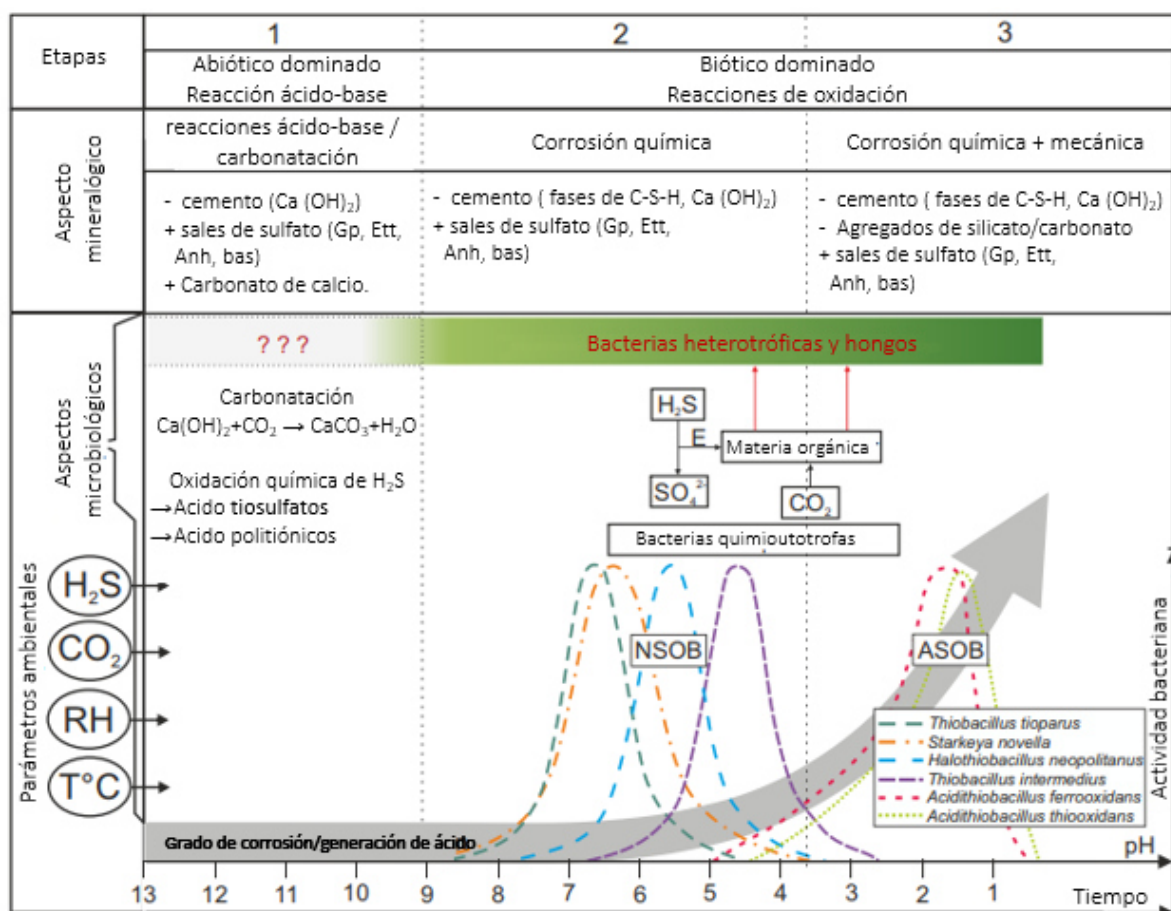


Figura 1.6 Esquema de los principales aspectos microbiológicos, basada en un modelo de corrosión del concreto [85].

El crecimiento de los diversos microorganismos en las ECR se debe principalmente a los cambios atmosféricos entre la superficie y la parte interna de las ECR que generan cambios en la temperatura superficial (debido a la constante pérdida de calor), lo que conlleva a la condensación y presencia de humedad en la superficie. Aunado a esto, si el proceso de secado no es lo suficientemente rápido, la superficie permanecerá húmeda durante largos períodos de tiempo, lo que aumenta el riesgo de crecimiento biológico [86].

Existen una variedad de factores que condicionan la entrada de los agentes agresivos, tales como: las condiciones ambientales, la concentración de los agentes, la porosidad y sobre todo la permeabilidad del concreto, la humedad y temperatura; los cuales van en relación con los mecanismos de transporte ideales para la introducción de dichos agentes.

1.4 Mecanismos de transporte en el concreto

Los mecanismos de transporte son los medios mediante el cual los agentes externos logran penetrar hacia el interior de las ECR. Dado que, el concreto es un material naturalmente poroso, el transporte de agentes a través de su red de poros tiene una relevancia significativa en los mecanismos de deterioro [83]. Por otra parte, estos procesos están influenciados por una variedad de parámetros, como el tipo de agente de penetración, el recubrimiento del concreto, el tipo de cemento empleado, las condiciones ambientales y los mecanismos involucrados en el transporte, por nombrar algunos.

En general, los mecanismos de transporte difieren unos de otros por la fuerza impulsora que actúa, pudiendo ser ésta un gradiente de concentraciones o difusión, tensión superficial de los poros capilares o absorción; gradientes de presión (permeabilidad), densidad o temperatura (convección) y diferencia de potencial electrostático o migración iónica.

En la actualidad, se establecen algunos ensayos que ayudan a evaluar a las ECR, indicando ya sea directa o indirectamente la calidad de las ECR.

1.5 Indicadores de desempeño para ECR

En la actualidad, existe una serie de indicadores de durabilidad que deben cumplir las ECR de acuerdo con el medio donde serán expuestas. A continuación, se presentan algunos de los parámetros que deben cumplir las nuevas construcciones, que no solamente se basan en las propiedades mecánicas.

❖ Resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica del concreto es una propiedad física muy importante, por lo que se emplea como un método no destructivo que permite, indirectamente, obtener un índice de la durabilidad de las ECR [80].

El método para determinar la resistividad eléctrica comúnmente empleado es el de los 4 puntas o electrodos. Uno de los equipos comercialmente disponibles es el denominado Resipod de PROCEQ. En la tabla 1.1 se muestran los criterios relacionados con los valores directos de la resistividad. De acuerdo con la norma NMX-C-514-ONNCCE, se considera la distancia entre los electrodos, el diámetro del espécimen y la longitud de éste. Finalmente, el valor obtenido por el equipo se divide por el factor de forma para la obtención de la corrección de la resistividad eléctrica.

$$\rho = R \frac{A}{L} = k(R) \text{ k}\Omega\text{cm} \dots \text{ec 1.1}$$

Donde:

ρ = Resistividad eléctrica, $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$

k = Factor de forma (A/L), cm

R = Resistencia eléctrica, $\text{k}\Omega$

A = Área, cm^2

L = Longitud, cm

Tabla 1.1 Criterios para evaluar la probabilidad de corrosión en concretos a partir de la resistividad eléctrica (NMX-C-514-ONNCCE) [87].

Resistividad eléctrica	Probabilidad de corrosión
$\geq 100 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$	Riesgo de corrosión insignificante
$= 50 - 100 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$	Bajo riesgo de corrosión
$= 10 - 50 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$	Riesgo de corrosión moderado
$\leq 10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$	Alto riesgo de corrosión

❖ Permeabilidad al agua

Debido a que el transporte de humedad en medios porosos parcialmente saturados, como los materiales base cemento, se rige principalmente por el transporte de tres fases: agua líquida, vapor de agua y aire seco. Por lo tanto, la permeabilidad en el concreto es un parámetro clave para evaluar la durabilidad de las ECR [88–90]. La sortividad del agua es uno de los métodos de prueba más utilizado para este caso.

La tasa de absorción del agua se determinada usando el procedimiento descrito en ASTM C 1585. En concretos, una tasa de absorción menor a $5.0 \times 10^{-2} \text{ mm/s}^{1/2}$ se considera como el valor de absorción máximo que debe presentar una ECR [41]. El ensayo consiste en preparar la muestra de concreto a partir de un secado previo, como lo establece la norma para su posterior recubrimiento con sellador, dejando disponible solo el área de estudio. Posteriormente, las muestras de concreto son colocadas en un recipiente con agua (véase figura 1.7) para la determinación de la tasa de absorción inicial y secundaria.

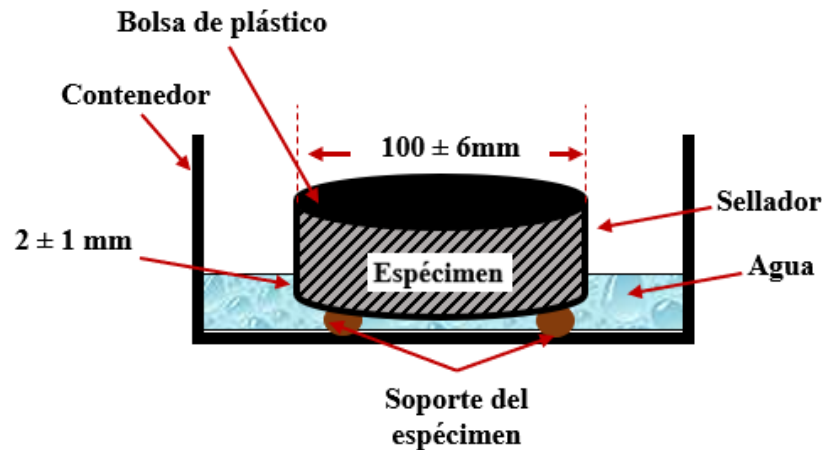


Figura 1.7 Esquema de montaje experimental recomendado en ASTM C 1585.

❖ Permeabilidad rápida al ion cloro

El ensayo se debe determinar conforme a la norma ASTM C 1202 la cual establece el procedimiento adecuado para la ejecución del ensayo. Así mismo, indica los criterios de valoración y proporciona una identificación rápida de la resistencia a la penetración de iones cloruro expresada en Coulombs (C). En la tabla 1.2 se presentan los rangos de permeabilidad presentes en una ECR de acuerdo con los criterios de durabilidad.

Tabla 1.2 Criterios para evaluar permeabilidad de ion cloruro (ASTM C 1202).

Carga transmitida en Coulombs, C	Penetrabilidad de ion cloruro
> 4,000	Alta
2,000 a 4,000	Moderada
1,000 a 2,000	Baja
100 a 1,000	Muy baja
< 100	Despreciable

Las ECR construidas a partir de índices de desempeño, deben cumplir con un rango de permeabilidad al ion cloro que varía entre baja (<2000 C) y muy baja ($100 - 1000$ C) para que sean consideradas como ECR durables. Así mismo, las ECR fabricadas con concretos modificados, deberán presentar una permeabilidad inferior a 100 C, es decir un rango de permeabilidad despreciable.

❖ Coeficiente de migración de cloruros

El coeficiente de migración no estacionario (D_{nssm}) de cloruros es una medida indirecta de la resistencia del material a la penetración del ión cloruro. Este es un método de ensayo que funciona bajo condiciones no estacionarias, por lo que el coeficiente de migración obtenido no puede compararse directamente con otros métodos de ensayo de carácter estacionario (NT Build 492).

El principio de esta técnica se fundamenta por un potencial eléctrico externo aplicado axialmente a través del espécimen de concreto, forzando a los iones cloro presentes en el catolito a migrar hacia el interior del espécimen (véase figura 1.8).

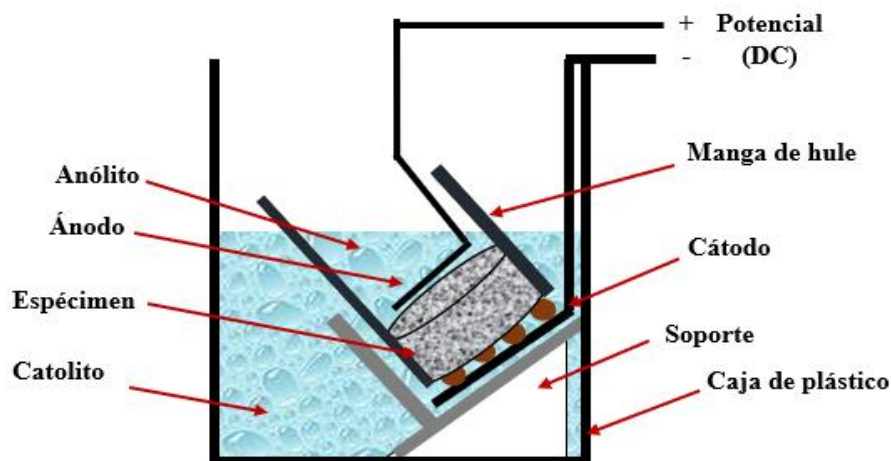


Figura 1.8 Esquema de montaje experimental NT Build 492.

Transcurrido el tiempo de ensayo, el espécimen se parte axialmente, y la sección de fractura se rocía con una solución de nitrato de plata. La penetración de cloruros en el espécimen se puede medir a partir del precipitado blanco que resulta de la reacción del nitrato de plata con los iones de cloruro que penetraron en el concreto. Posteriormente, se mide la distancia de penetración, y se calcula el coeficiente de migración de cloruros de acuerdo con la profundidad de penetración (véase tabla 1.3).

Tabla 1.3 Criterios para evaluar la resistencia al ingreso de cloruros (NT Build 492).

Coeficiente de migración (D_{nssm}) X10⁻¹²m²/s	Resistencia al ingreso de cloruros
5-10	Alta
10-15	Moderada
>15	Baja
2.5-5	Muy alta
<2.5	Extremadamente alta

1.6 Desarrollo de infraestructura en México a partir de indicadores de desempeño

De acuerdo con lo establecido por The Global Competitiveness Report 2017-2018, la infraestructura de México a nivel mundial ocupa el lugar número 51 de 137 economías. Así mismo, el desarrollo o modificación de las normativas establecidas para el desarrollo infraestructural ha sido uno de los principales factores para la mejora del país [91]. Cabe destacar que favorece el desarrollo de infraestructura de competitividad mundial, lo que permite fundamentar el desarrollo económico y social de los países.

En la actualidad, hay varias construcciones que han sido o están siendo desarrolladas con indicadores de desempeño establecidos por el diario oficial de la

federación, para que estas ECR sean más durables, o por lo menos que cumplan con los requisitos establecidos durante el diseño.

❖ **Nuevo Aeropuerto Internacional de la Ciudad de México (NAICM)**

El NAICM sería el aeropuerto líder mundial en diseño, construcción y operación sustentable (véase figura 1.9). En la actualidad, en la ciudad de México se está construyendo el NAICM con un diseño de vida útil de 100 años, el cual tendrá un costo de \$169 mil millones de pesos. Así mismo, el NAICM buscará contar con un tráfico de más de 120 millones de pasajeros anuales en una extensión territorial de 4,430 hectáreas federales, esto gracias al uso de los más altos estándares internacionales, utilizará energías limpias de fuentes renovables, operará con tecnologías verdes fomentando un uso eficiente del agua, y tendrá sistemas de ventilación y de aire acondicionado que optimicen el uso de energía.



Figura 1.9 Esquema de la construcción del NAICM.

Por otra parte, el NAICM está siendo construido con parámetros de durabilidad a partir de indicadores de desempeño (véase tabla 1.4) para garantizar el tiempo de vida útil de servicio estimado de 100 años. A pesar del avance que se tiene hasta el

momento, posiblemente el proyecto de NAICM no se finalice debido a la controversias que se han generado sobre el impacto ambiental, social y económico.

Tabla 1.4 Parámetros establecidos para la construcción [92].

Indicación	Parámetro requerido
Relación agua/cemento	0.35
Cemento CPO 40 RS	450 kg/m ³
Adiciones al concreto	Microsilice al 14%
Protección del acero	Inhibidores de nitrato de calcio
Resistencia mecánica mínima 28 días	400 kg/cm ²
Recubrimiento de concreto (pilas y cabezales)	15 cm
Permeabilidad rápida a los iones cloro, C (ASTM C1202)	<500 C (Muy baja)

Por otra parte, el viaducto alternativo del muelle de Progreso es un claro ejemplo de una ECR diseñada a partir de indicadores de durabilidad, siendo esta la primera ECR construida en México a partir de uso de estos indicadores.

❖ Viaducto alternativo al muelle de Progreso, Yucatán.

La obra del conocida como Nuevo Muelle de Progreso (NMP) consistió en la creación de un viaducto alternativo al ya existente (véase figura 1.10), dicho viaducto fue construido con un diseño de vida útil de 100 años, con una inversión de más de 738.38 millones de pesos. Cuenta con una longitud de 2.5 km y 14 m de ancho, con capacidad de dos carriles sobre una base de concreto reforzado a base de pilotes, también de concreto reforzado.



Figura 1.10 Nuevo viaducto alterno al muelle de Progreso, Yucatán.

El viaducto fue construido en términos de durabilidad, con la más alta tecnología (véase tabla 1.5) de concreto que considera no solo la resistencia de compresión sino la baja permeabilidad a los agentes agresivos como el agua y los iones cloruro.

Tabla 1.5 Parámetros establecidos para la construcción.

Indicación	Parámetro requerido
Relación agua/cemento	0.32
Cemento CPO	480 kg/m ³
Adiciones al concreto	Microsilice, policarboxilato.
Protección del acero	Inhibidores
Resistencia mecánica mínima 28 días	600 kg/cm ²
Recubrimiento de concreto (pilas y cabezales)	10 cm
Recubrimiento sobre el acero de refuerzo	Polimérico/cerámico
Recubrimiento en cabezales y pilas	Hidrofóbico /5mm penetración.

Los indicadores de durabilidad o desempeño empleados tanto para el NAICM y NMP fueron los siguientes (véase tabla 1.6).

Tabla 1.6 Indicadores de durabilidad mínimos requerido para construcciones durables.

Indicador de durabilidad	Especificaciones
Permeabilidad rápida a los iones cloro, C (ASTM C1202)	<100 (Despreciable)
Coeficiente de migración $D_{nssm} \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (NT Build 492)	<2.5 (Resistencia al ingreso de cloruros extremadamente alta)
Permeabilidad al agua, $\text{mm/s}^{1/2}$ (ASTM C1585)	< 10^{-14} (Despreciable)
Resistividad eléctrica (NMX-C-514-ONNCCE)	> 20 K Ω .cm
Prueba de integridad de pilotes (PIT) (ASTM D5882)	100 β (Integridad de pilote uniforme)

Sin embargo, las ECR diseñadas, necesitan cumplir con parámetros estrictos tales como: alta cantidad de cemento, adiciones al concreto, y por último diferentes tipos de recubrimientos tanto para el concreto como el acero, así como los establecidos en la tabla 1.6, siendo estos últimos los más importantes.

Actualmente, se utilizan productos comerciales hidrorrepelentes a base de resina de silicona vehiculizada en solvente, que puede ser directamente aplicada en las superficies absorbentes. Sin embargo, dichos productos garantizan la penetración en los poros abiertos, otorgando una impermeabilización de alto performance y durable, mientras que permite la difusión del vapor en ambas direcciones. No obstante, se conoce que estos tipos de productos presentan grandes desventajas debido a su periodo de vida limitado.

Hoy en día, existen investigaciones relacionadas con diversos tipos de recubrimientos: bloqueadores de poro, hidrófugos, selladores de poro, hidrorrepelentes, entre otros.

1.7 Recubrimientos diseñados para la protección de las ECR

En el mercado, existen una gran variedad de productos que son utilizados para la protección de las ECR, ya sea aplicados directamente en la superficie del concreto o sobre el acero [68,69,93,94]. Los recubrimientos superficiales son uno de los métodos más efectivos y simples para inhibir la degradación de las ECR [95].

Los recubrimientos y/o tratamientos se pueden clasificar en 4 categorías:

- 1) **Recubrimientos superficiales.** Son películas delgadas a base de polímeros para la formación de barreras físicas, evitando así la penetración de agentes externos al interior de las ECR [18,96–98]. Por lo que, dichos recubrimientos, van desde polímeros tradicionales (epoxi, acrílico, poliuretano) hasta nanocompuestos, los cuales forman una película densa de un espesor aproximado que varía desde 1 μm hasta 10 mm.
- 2) **Impregnación hidrofóbica.** Se desarrolla a partir de productos base silanos y siloxanos, los cuales generan una película repelente al agua [31,32]. La impregnación hidrofóbica se realiza a través de la red de poros de las ECR, obteniendo superficies hidrofóbicas, con ángulos de contacto (gota de agua) superiores a los 90°, lo que solo permite la difusión del vapor en ambas direcciones [66,99,100].
- 3) **Bloqueadores de poros.** Este tipo de tratamientos se han venido utilizando desde hace décadas. Los tratamientos bloqueadores de poro se encargan de reducir los poros capilares existentes en la superficie de la matriz cementante, con el fin de incrementar su durabilidad. Los productos comúnmente empleados son a base de nanopartículas, ya sea de SiO_2 , ZnO_2 , Al_2O_3 , CuO , CaCO_3 , Fe_2O_3 , y TiO_2 , entre otras [3,101,102].
- 4) Por último, los **tratamientos multifuncionales**, son aquellos que presentan o desarrollan en los materiales al menos dos o más propiedades derivadas de la funcionalización de las partículas que integran el compuesto, mezcla,

dispersión o suspensión. En general, este tipo de tratamientos se encarga de proteger al máximo a las ECR, con el objetivo de incrementar la durabilidad por medio de la reducción del ingreso de agentes exógenos en las ECR a partir del uso de partículas como la SiO_2 , CaCO_3 , o arcillas funcionalizadas [46,47,58,103–107].

A pesar de que existen diversos tipos de tratamientos empleados para la protección de las ECR, para una selección adecuada, se deben tomar en cuenta algunos factores que influyen ya sea directa o indirectamente en la efectividad del tratamiento.

1.8 Factores que influyen en los recubrimientos/tratamientos superficiales

En los últimos años, se han generado un gran número de investigaciones relacionadas con la protección superficial de diversos materiales de construcción como el acero y el concreto [108–111]. Para ello, se han evaluado diferentes sustancias hidrofóbicas a base de silanos y siloxanos como una opción de protección del concreto, ya que este actúa de forma eficiente para la reducción de la humedad, por ende, limita el ingreso de agentes externos, dado que la humedad es uno de los parámetros más importantes para el inicio de la degradación [112,113].

No obstante, la protección ejercida por los tratamientos superficiales varía de acuerdo con las condiciones de aplicación/tipo de aplicación (brocha, aspersión, rodillo), colocación, tipo de sustrato (fachadas y muros exteriores de bases minerales tales como: ladrillos, revoques, piedras, concretos, elementos prefabricados, fibrocemento, entre otros), propiedades físico-químicas, las cuales influyen en la efectividad del tratamiento [31].

1.9 La nanotecnología y la industria de la construcción

En los últimos años la nanotecnología se ha ido incorporando cada vez más en la industria de la construcción, debido a los beneficios potenciales que esta ofrece al garantizar un efecto protector en las ECR ante los problemas de degradación [5,88,114]. La nanotecnología ha favorecido la creación de nuevos materiales eficaces y efectivos con excelentes propiedades para ser empleados en la industria de la construcción [74,115]. Por lo que, el alcance de esta rama de la tecnología se está extendiendo a todas las áreas de la ingeniería, sin embargo, aún se debe realizar mucha conciencia e investigación para explotar sus beneficios. Sin duda, la nanotecnología ayudará a resaltar los materiales con nuevas propiedades, además de una excelente capacidad funcional, como ha quedado demostrado en las últimas décadas.

Un claro ejemplo de la aplicación de la nanotecnología en la industria de la construcción es el desarrollo de propiedades hidrofóbicas o superhidrofóbicas en la superficie de ciertos materiales, a partir de la aplicación de recubrimientos y/o tratamientos. Por lo que estas propiedades facilitan el desarrollo de tecnologías que son empleadas cada vez más en productos comerciales debido a sus beneficios estéticos, económicos y ambientales [59], incluida la repelencia al agua [58,88,116]. Como consecuencia permite la difusión del vapor en ambas direcciones, incrementa la resistencia a agentes biológicos, reduce el costo por mantenimiento, entre otros beneficios. Hoy en día el uso de este tipo de tecnologías va en incremento [84,85,105,107].

En relación con los materiales cementantes, la nanotecnología se ha tomado en cuenta para el desarrollo de aplicaciones innovadoras, donde su principal objetivo es evitar o retardar la degradación de las ECR. Para ello, se utilizan nanopartículas base SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CuO , CaCO_3 , ZnO , ZrO_2 , entre otras, para mejorar las propiedades de los materiales base cemento portland en estado fresco o endurecido [45,117–119].

Las nanopartículas pueden ser empleadas directamente en la mezcla, o bien una vez que la matriz cementante se encuentre en estado endurecido mediante el uso de métodos alternos como la migración, sistemas de vacío, la capilaridad; y más recientemente, durante el curado, lo cuales se mencionan en el capítulo 2 [5,9,22,89,120]. Como se puede constatar, hoy en día, el uso de nanopartículas ha dado un giro debido a las exigencias del mercado, por lo que ahora es necesario modificarlas sistemáticamente para adicionar nuevas propiedades a las ECR.

1.10 Funcionalización de las nanopartículas

La funcionalización o hibridación de partículas, se lleva a cabo a partir de reacciones hidrotérmicas sencillas por medio de un modificador de energía superficial y con excelente resistencia química para garantizar un adecuado anclaje ante la superficie, y desarrollar propiedades tales como autolimpieza, anti-moho, hidrofóbicas o superhidrofóbicas, debido a la modificación superficial de las nanopartículas [69,121,122].

Durante este proceso, cualquier tipo de nanopartículas (SiO_2 , ZnO_2 , Al_2O_3 , CuO , CaCO_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , entre otras), puede ser modificada superficialmente empleando rangos de temperatura que van de los 60°C hasta los 1000°C , con agitaciones rigurosas que van desde 2 hasta 24 h (véase figura 1.21) [32,121,123].



Figura 1.11 Esquema de la funcionalización de nanopartículas base silicio.

En la actualidad, las nanopartículas funcionalizadas a partir de materiales orgánicos tales como: silanos, resinas, acrílicos, siloxanos entre otros, se ven afectados cuando son expuestos a la intemperie. Por consiguiente, los nuevos materiales hidrofóbicos se generan a partir de más de un activo (siloxanos, resinas, silanos, entre otros), generando así productos que logran permanecer activos por más de 5 años de exposición [19].

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

La nanotecnología es una de las áreas de investigación más activas que abarca una serie de disciplinas que incluyen la ingeniería civil y los materiales, en particular, de construcción [124]. Es decir, la nanociencia es un campo emergente de la ciencia relacionado con la comprensión y el control de la materia en tamaños nanométricos, lo que favorece la obtención de nuevos y novedosos materiales, así como nuevas propiedades. Por otra parte, los nanomateriales son materiales funcionales con excelentes propiedades como efecto de los tamaños, área superficial, sus interfaces y efectos cuánticos. Por lo que, dichas propiedades favorecen en la mejora de propiedades físicas y químicas de los materiales base cemento [18,74,115].

2.1 Las nanopartículas en los materiales cementantes

En las últimas décadas, los materiales de la construcción se han modificado sistemáticamente para la obtención de nuevas propiedades o mejorar las ya existentes, tal es el caso de las propiedades mecánicas, físicas o químicas. Lo anterior, puede ser posible a partir de la incorporación de la nanotecnología en los materiales de la construcción. Existe una gran variedad de nanomateriales que pueden ser aplicados directamente ya sea en el acero o en el concreto tales como: las nanopartículas base SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CuO , CaCO_3 , ZnO , ZrO_2 por mencionar algunas [38,101,125,126].

Las nanopartículas base silicio (NS) son las más utilizadas en el área de los materiales, en especial para la modificación de las propiedades microestructurales e incremento de la durabilidad en las matrices base cemento portland [32,87,102,127,128]. En los últimos años, se han generado investigaciones relacionadas con el uso de la NS a partir de adiciones o sustituciones en las mezclas; aplicaciones en superficie mediante campos eléctricos, sistemas de vacíos, sistemas de aspersión, inmersión, entre otros; para lograr una mejora en las propiedades de los materiales base cemento portland [1,2,5,9,101,129–132].

En comparación con otros nanomateriales, las NS presentan grandes ventajas, esto debido a que posee una mayor actividad puzolánica al interaccionar con los compuestos como la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), lo que conlleva a la posterior densificación de la matriz cementante [5,9,31,33,133,134]. Lo anterior, se debe principalmente a que la NS promueve la hidratación del cemento y genera un exceso de C-S-H o bien productos de hidratación secundarios (véase figura 2.1).

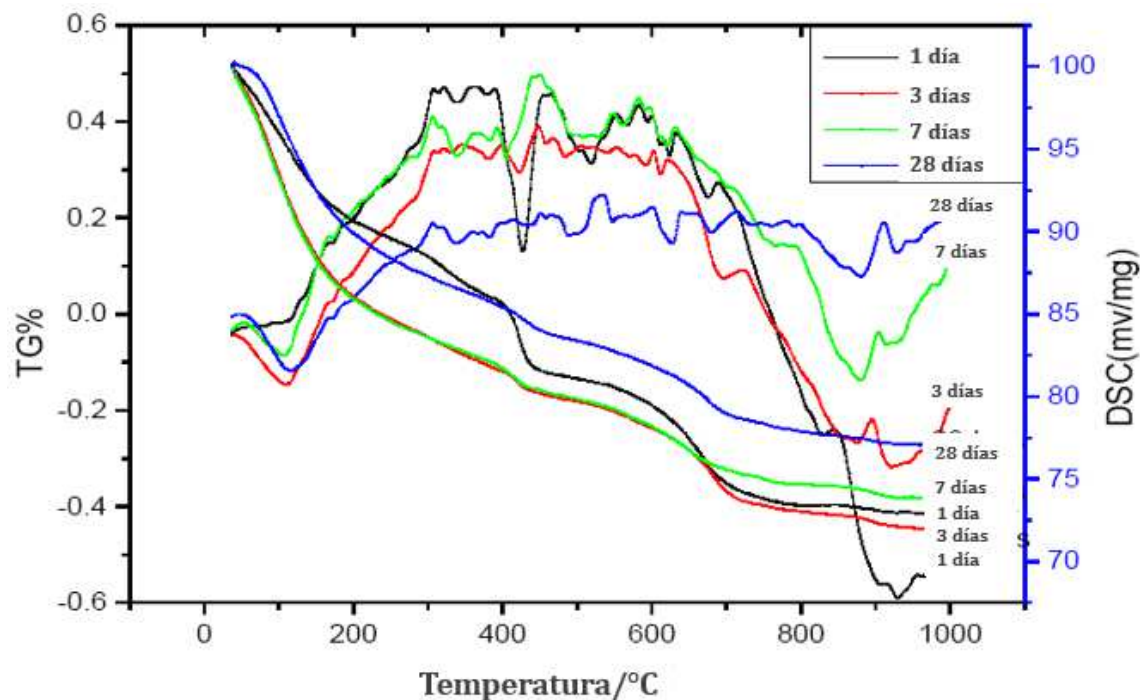


Figura 2.1 Efecto de la reacción del NS con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el tiempo [129].

Como se observa en los termogramas presentados en la figura 2.1, la formación de los productos de hidratación de C-S-H secundarios se presenta desde las primeras horas, debido al contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que se produce durante el proceso de hidratación y la NS que pueda contener la matriz cementante. Sin embargo, la formación de dichos compuestos se observan a partir del tercer día posterior a la fabricación de las mezclas, debido a la mayor producción de los cristales de portlandita, los cuales favorecen a la velocidad de reacción, lo que incrementa el

flujo de calor (véase figura 2.2), incrementando sus propiedades mecánicas a partir del tercer día [33,116,129].

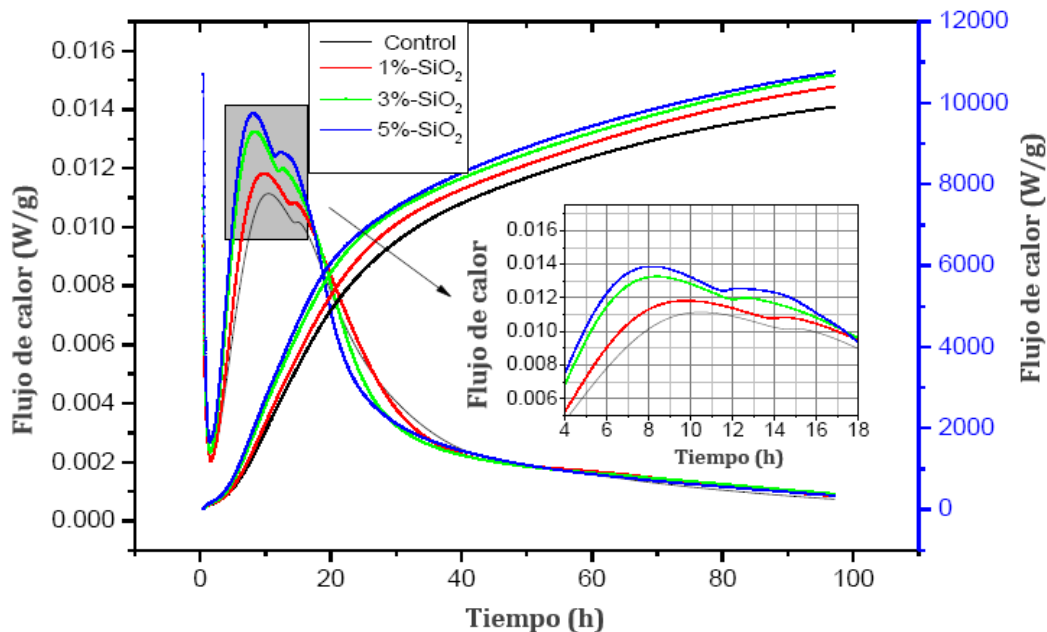


Figura 2.2 Efecto de la NS en la evolución del calor de hidratación del cemento [129].

A partir de los resultados presentados en la figura 2.1 y 2.2, se comprueba que la permeabilidad de la matriz cementante se ve reducida a partir del día 3, esto debido a la formación de los productos de hidratación secundarios. Sin embargo, como se ha demostrado, una matriz cementante logra su mayor porcentaje de hidratación en sus primeros 28 días. Por lo que, en este lapso de tiempo, las NS podrían desarrollar un mejor efecto [129,135].

No obstante, es importante mencionar que existe una controversia en relación con la eficiencia de las técnicas empleadas para la obtención de la distribución de tamaño de poro. Algunos investigadores han empleado la técnica de porosimetría por introducción de mercurio (PIM), a diferencia de otros, que han optado por la

técnica de fisisorción de nitrógeno, debido a que esta es menos contaminante al medio ambiente. Como es posible observar en la figura 2.3, ambas técnicas muestran una reducción de la porosidad interconectada y de los poros capilares de gel inferiores a 10 nm, dejando al descubierto los poros capilares medianos y vacíos para ambos casos.

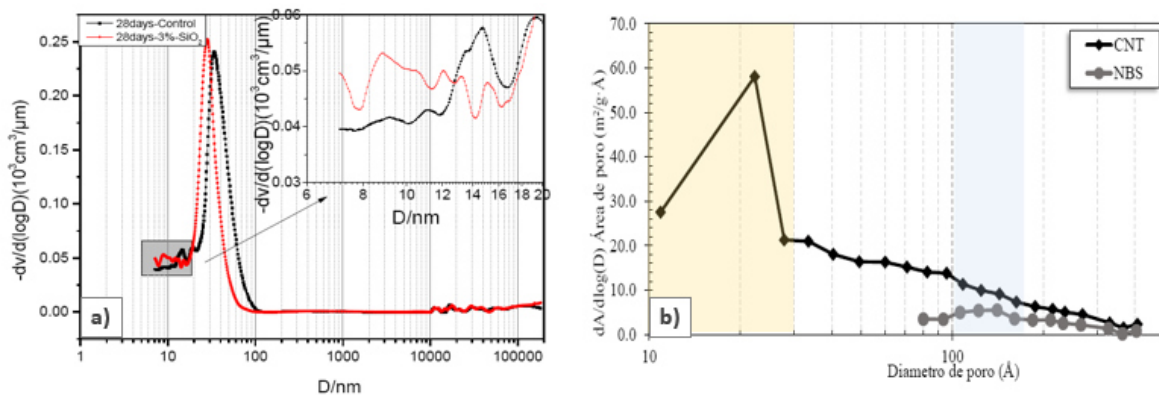


Figura 2.3 Efecto de la NS en la distribución de tamaño de poro obtenida por a) porosimetría por introducción de mercurio [129] y b) fisisorción de nitrógeno [5].

Si bien es cierto, la reducción de la porosidad favorece a la disminución de la penetración de agentes externos (Cl^- , CO_2 y SO_4^{2-}), debido a la reducción de la porosidad interconectada, además del incremento de algunas propiedades mecánicas [90]. No obstante, la mejora de estas propiedades se debe a que existe una concentración óptima de NS en el cementante durante la mezcla, por lo que un exceso de éstas puede convertir a las ECR vulnerables ante otros problemas de degradación.

Por otra parte, existen investigaciones dirigidas hacia la aplicación de las NS en matrices cementantes endurecidas a partir del uso de campos eléctricos [9,17,21–23,136]. Una vez en el interior, se han establecido teorías en donde se indica que cuando las NS entran en contacto con la solución de poro, estas tienden a aglomerarse debido al alto contenido de iones presentes, provocando una formación de precipitado de NS. Posteriormente, se dan formaciones secundarias

de productos de hidratación tales como C-S-H, y por ende se genera una reducción de la permeabilidad a partir del bloqueo de las interconexiones de los poros, lo que favorece al incremento de la resistividad eléctrica (véase figura 2.4).

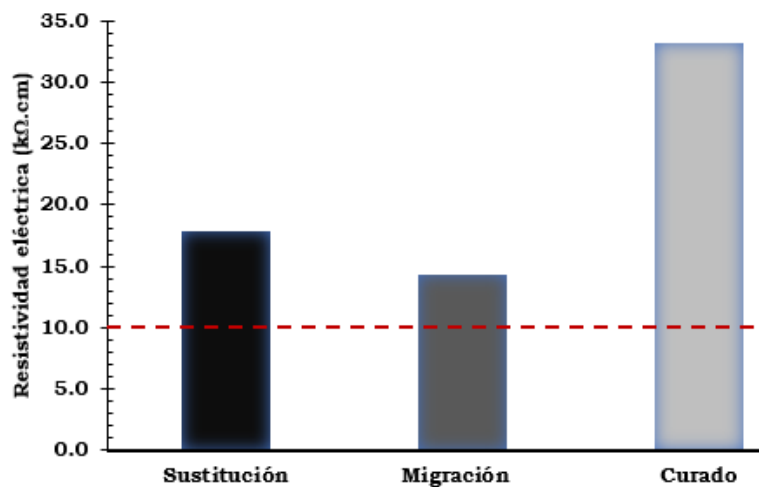


Figura 2.4 Comparativa de la evolución de la resistividad eléctrica en materiales cementantes [5,7,9].

En este sentido, la resistividad eléctrica puede variar de acuerdo con las condiciones de los especímenes, así como por los métodos o técnicas que hayan sido utilizadas para la introducción de NS en las matrices cementantes. Khaloo y colaboradores [7], evaluaron los efectos que ejercen las NS en pequeñas cantidades de remplazo (0.75%, 1.5% en peso de cemento) y con diferentes áreas superficiales (200 y 380 m²/g) en las propiedades mecánicas y de durabilidad de concretos de alto comportamiento. Se observó que los resultados varían de acuerdo con las condiciones de la NS (coloidal o polvo) debido principalmente a las dificultades para una adecuada dispersión. En comparación, Fajardo y colaboradores [9], evaluaron el ingreso por medio de la aplicación de un campo eléctrico de NS a 0.1% (con respecto al volumen de agua empleada para su migración) preparada por el método sol-gel en una matriz cementante endurecida ($a/c=0.65$). Los resultados demostraron un incremento en la resistividad eléctrica y una reducción en la profundidad de carbonatación en los materiales cementantes.

Hasta el momento, se ha logrado el ingreso de nanopartículas mediante migración en morteros endurecidos y se ha comprobado el bloqueo de la interconexión de los poros, provocando una disminución de la permeabilidad [9,22,23,137]. Cárdenas y colaboradores [21,136] han sido los primeros en establecer un método basado en la electrocinética para la introducción de nanopartículas en estado coloidal en especímenes de concreto en estado endurecido. El tratamiento incluyó la aplicación de un campo eléctrico para lograr una densidad de corriente de 1 A/m^2 durante 6 semanas. Obteniendo como resultado una reducción de la permeabilidad y un aumento en la resistencia a la compresión de los especímenes tratados, logrado desarrollar un modelo de penetración mediante el tratamiento electrocinético y la influencia de sus variables tales como electroforesis, electroósmosis y flujo hidráulico [21,22].

Sin embargo, Sánchez y colaboradores [17] implementaron modificaciones en la técnica establecida por Cárdenas. Esto, con el fin de llevar acabo la migración de nanopartículas de sílice coloidal de 20 nm en morteros endurecidos. Una de las variaciones entre estos dos trabajos es la polaridad de la nanopartícula. En el caso de Cárdenas las nanopartículas de sílice coloidal empleadas en la migración fueron impregnadas con alúmina de 2 nm, lo que favorece a la carga positiva. Por otra parte, también surgen modificaciones en el periodo de aplicación no mayor a 15 días aplicando un voltaje de 6V a 12V. No obstante, aplicando esta técnica en las ECR puede generar daños en el acero de refuerzo. Por lo que Fajardo et al. [9] optaron por emplear un arreglo de celda similar a la de Sánchez, reduciendo el tiempo de aplicación a 4 horas y un voltaje de 10V o 20V. A diferencia de Sánchez, Fajardo empleó una solución con nanopartículas base silicio e iones Si^{+4} (obtenida debido a la preparación), lo que favorece la migración del ánodo a cátodo, logrando incrementar su resistividad hasta 3.5 veces con respecto a la referencia a partir de los 21 días de inmersión.

Con base a los resultados obtenidos, Wu y colaboradores [138] decidieron emplear un tratamiento electrocinético para modificar las propiedades en los concretos reforzados. Para ello, utilizaron nanopartículas de alúmina en una solución, las cuales fueron colocadas en la zona anódica, aplicando una densidad de corriente mayor a 0.5 A/m^2 y menor a 3 A/m^2 entre 3 y 15 días. Se observó una posible reducción en la porosidad debido a una barrera física en los poros ocasionada por floculación y precipitación de las nanopartículas [9,22,138].

Hoy en día, existen investigaciones relacionadas con la aplicación de tratamientos superficiales y el desarrollo de métodos alternos para la obtención de superficies inteligentes en materiales base cemento a edades tempranas a partir del uso de la nanotecnología [42,44,47,103,139].

2.2 Aplicación de nanopartículas durante la etapa de curado

Hoy en día, existen investigaciones [109,140,141] donde se ha establecido que los tratamientos superficiales hidrofóbicos o cristalizantes pueden ser una forma efectiva para proteger o mejorar la durabilidad de las ECR en estado envejecido o bien recién fabricadas [109]. Al-Kheetan y colaboradores evaluaron el desempeño de dos tratamientos diferentes; uno a base de productos de cristalización y el otro a base de polímeros. Los tratamientos base de polímero presentaron una mayor absorción en la superficie con respecto a los recubrimientos cristalinos. Así mismo, se encontró que los recubrimientos cristalinos presentan comúnmente fallas cohesivas a diferencia de los recubrimientos poliméricos que solo presentan fallas adhesivas (véase figura 2.5). Por lo que establecieron que el recubrimiento cristalino es más efectivo para bloquear el paso al agua, independientemente de la preparación de la superficie [140].

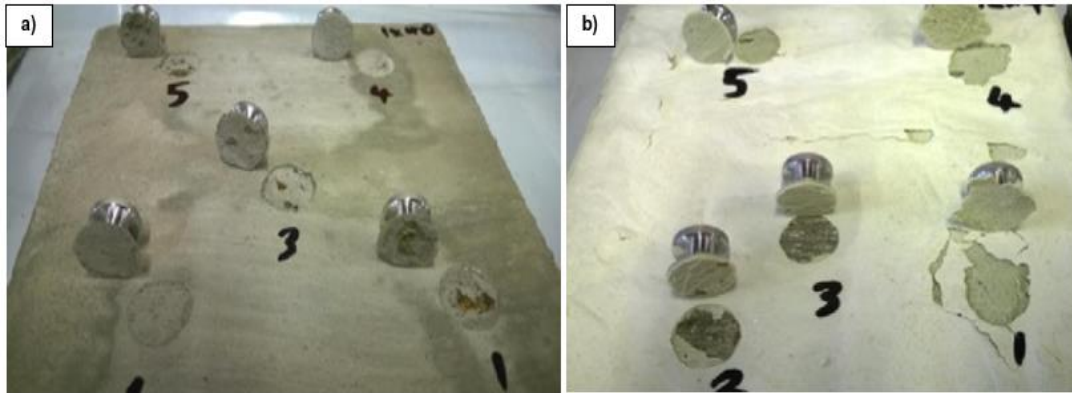


Figura 2.5 Comparativa entre recubrimiento a) cristalizante y b) polimérico [140].

Ardalan y colaboradores, [89] compararon el efecto que ejercen las nanopartículas de sílice coloidal diluida en agua las cuales fueron aplicadas por dos métodos diferentes: durante el curado por 28 días con el 4, 8 o 12%, y aspersión al 25 o 50% a partir de 3 tiempos de aplicación. Lo anterior, con el objetivo de comparar las propiedades mecánicas y microestructurales de los concretos. Como resultado, obtuvieron una reducción de la permeabilidad por la modificación microestructural debido a la formación de C-S-H secundarios, además del incremento en la resistencia a la abrasión. No obstante, el curado del concreto con nanopartículas SiO_2 coloidales presentó una reducción en la permeabilidad en comparación con los curados convencionales. Sin embargo, como se presenta en la figura 2.6, no existe una correlación entre el factor de mejora (EF) de la permeabilidad y el porcentaje empleado de nanopartículas de SiO_2 coloidales.

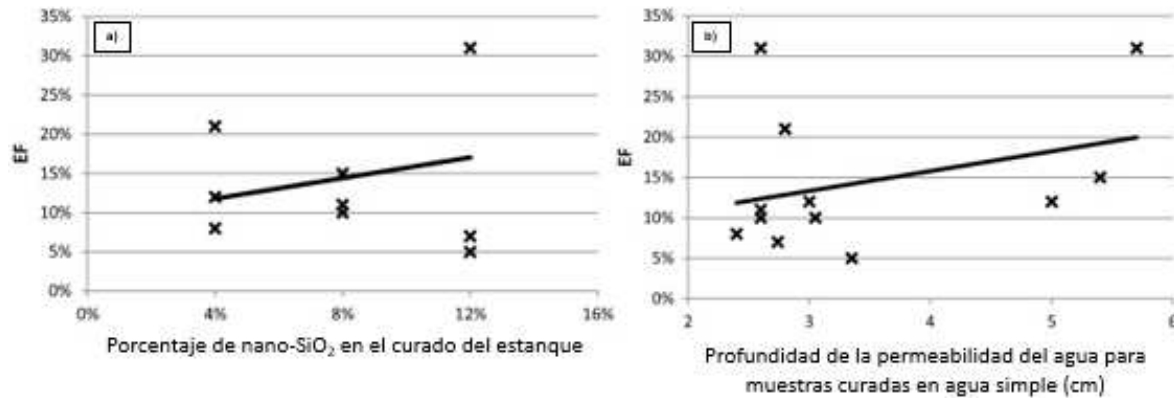


Figura 2.6 a) Efecto del porcentaje de las nanopartículas SiO₂ coloidales empleadas en el curado y b) efecto de la profundidad de penetración del agua en la referencia [89].

De igual forma, Cruz-Moreno y colaboradores, [5] investigaron la influencia que ejercen los movimientos de humedad a partir del curado con agua en materiales base cemento portland convirtiéndolo en un medio propicio para la introducción de las nanopartículas con el objetivo de mejorar las propiedades que incrementen la durabilidad. La introducción de NS se realizó en morteros fabricados con una relación a/c de 0.65 y fue inducida durante el curado por 72h, utilizando una suspensión de [NBS]=0.1% vs. el volumen del agua. Los resultados mostraron que el tratamiento aplicado logró un incremento de la resistividad eléctrica y una disminución en la penetración de iones Cl⁻ y de CO₂ en los morteros, y por ende, un incremento de la vida útil. A diferencia de Ardalan y colaboradores [89], Cruz-Moreno y colaboradores [5], emplearon solo el 0.1% de NS en polvo en relación con el agua de curado durante un periodo de 3 días. Reduciendo el consumo de NS y obteniendo como resultado la reducción de la interconexión de la porosidad y por consiguiente la reducción de la permeabilidad, evitando así la introducción de iones Cl⁻ y de CO₂. En este sentido, uno de los hallazgos más significativos fue que la reducción de la permeabilidad se logra con la reducción de los poros interconectados, lo cual tiene efectos benéficos sobre la durabilidad.

Por otra parte, Al-Kheetan y colaboradores, [109,141] investigaron la aplicación de un material cristalizante impermeable seguido por un agente de curado en superficies de concreto en estado fresco, esto con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas y la permeabilidad en las ECR que presenten régimen de curados adversos (severos). Hoy en día, se ha generado un gran interés en este tipo de materiales (cristalizantes o base silicio), los cuales pueden ser activados por el agua empleada durante el curado. Para ello, los autores [109,141] se basaron en estudios previos para la determinación del rendimiento del mismo material protector utilizando un agente de curado a base de cera, y paralelamente poder evaluar el efecto de la aplicación combinada entre protección y curado. Los resultados del efecto combinado presentaron un incremento en las propiedades físico-mecánicas. Estas técnicas han comprobado los efectos benéficos de la interacción de las nanopartículas con ciertas fases de la matriz de los materiales cementantes.

Por otra parte, la influencia que ejercen los diferentes compuestos y técnicas de curado se han estado evaluando, con el objetivo de reducir el riesgo que presentan las ECR en condiciones de curado adversas, ya que éstas limitan el movimiento de agua a través de los poros de la matriz cementante a edades tempranas. No obstante, la reducción de la permeabilidad no es suficiente y en la actualidad, la industria de la construcción requiere que las ECR se conviertan en elementos verdaderamente activos, que asuman un rol innovador para cumplir con las exigencias del mercado. Es así como, además de garantizar los requisitos basados en indicadores de desempeño (o prestacionales), deben ofrecer productos multifuncionales que sean capaces de brindar más de una propiedad, con un mínimo de mantenimiento. Por lo que se han generado investigaciones relacionadas a la modificación superficial de las nanopartículas existentes para contribuir con el logro de dichas exigencias.

Durante los últimos años, se han diseñado novedosos productos empleados para tratamientos superficiales con el objetivo de desarrollar propiedades multifuncionales (al menos dos propiedades diferentes) en variedad de sustratos

como el concreto, el acero, vidrios, plásticos, entre otros [62,68,85,121,141–144]. Dichos tratamientos superficiales desarrollan propiedades tales como autolimpieza, bactericida, anti-moho, oleofóbico, anti congelamiento, por mencionar algunas. No obstante, el desempeño de estos productos en la superficie de los materiales disminuye con el tiempo de exposición, llegando en algunos casos a ser inferior a 1 año, lo que conlleva a la pérdida de la o las propiedades, debido a la inestabilidad en el sustrato o bien la degradación de este.

2.3 Tratamientos superficiales hidrofóbicos

En la actualidad se han desarrollado diversas tecnologías para crear materiales con superficies superhidrofóbicas, como el tratamiento con plasma, el grabado químico, la deposición de vapor químico (CVD), el proceso sol-gel, el recubrimiento con spin, ensamblaje coloidal, tratamientos de dos pasos, recubrimiento por inmersión, entre otros. Estos tratamientos son una buena opción para adquirir superficies superhidrofóbicas debido a su gran simplicidad, escalabilidad, velocidad y compatibilidad con una variedad de sustratos [31,111]. Dichos tratamientos consisten en modificar sistemáticamente la superficie de las nanopartículas o micropartículas (véase figura 2.7) para ejercer una propiedad multifuncional. Debido a esto, en los últimos años, la fabricación de recubrimientos transparentes base agua o solventes se viene estudiando para aplicaciones en paneles solares autolimpiantes, gafas antiniebla y ventanas repelentes de gotas de lluvia, empañamiento, y en materiales cementantes hidrofóbicos [106], entre otras. Sin embargo, esta última aplicación, es una de la más estudiadas debido a la inestabilidad de los tratamientos superficiales en un medio alcalino.

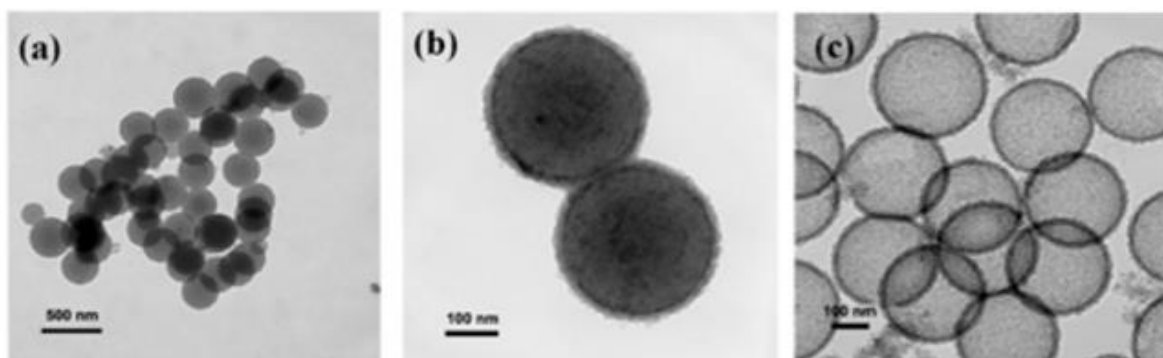


Figura 2.7 Imágenes de TEM de microesferas funcionalizadas para la obtención de superficies autolimpiantes a) 500nm, b) y c) 100 nm [145].

Los parámetros que se toman en cuenta para este tipo de tratamientos son la polaridad de la interfaz, la humectabilidad, la porosidad, permeabilidad y el pH, ya que estos son parámetros esenciales para llevar a cabo una aplicación. Cada vez más investigadores están motivados para estudiar el fenómeno superhidrófobo. Cuando una gota de agua puede permanecer en la superficie con un ángulo de contacto estático mayor de 150° y un ángulo de deslizamiento menor a 10° , la superficie se denomina superficie superhidrófoba. Estas características hacen que la superficie alcance ciertas propiedades muy importantes en aplicaciones como el antiempañamiento, autolimpieza, antimanchas, resistencia a la corrosión y antiescarcha. En la figura 2.8 [146] se constata mediante una imagen de MEB la superficie rugosa de una hoja de loto, en donde se aprecia la relación entre el ángulo de equilibrio y el ángulo intrínseco en superficies rugosas heterogéneas. Es así como, para lograr superficies superhidrofóbicas las gotas deben estar en el estado de Cassie-Baxter (efecto loto) ilustrado en el recuadro superior derecho de la figura 2.8b.

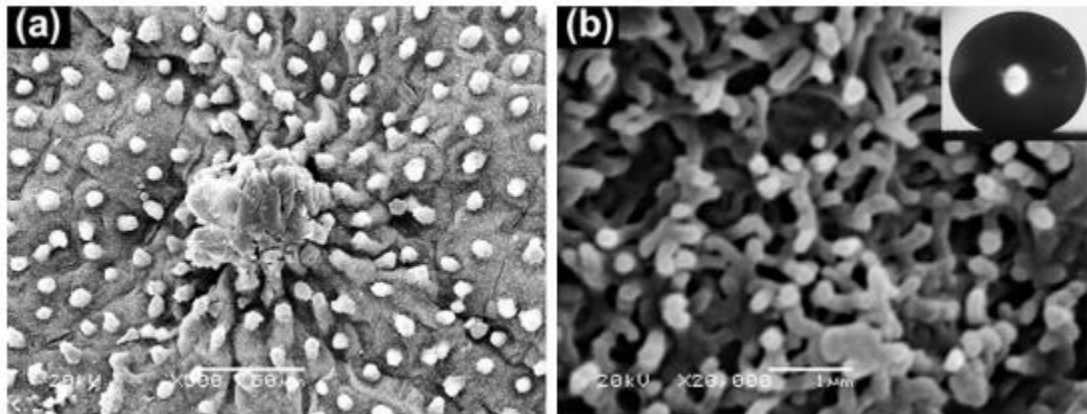


Figura 2.8 Imagen de MEB de la hoja de loto [147].

La predicción de la efectividad de estos tratamientos superficiales es sumamente compleja, debido a que existen diversos factores que interfieren con el desempeño de éstas. Uno de los grupos funcionales principales que presenta este tipo de comportamiento son los CH_3 y CH_2 que son los que favorecen la modificación superficial de las nanopartículas base silicio, es decir son los encargados de reducir la energía superficial o de contacto en el concreto [43,45,111].

En la actualidad, se busca que estos tratamientos superficiales ayuden a generar superficies verdaderamente activas, que cumplan con más de una propiedad. Hoy en día existen investigaciones en desarrollo donde se emplean estos tipos de tratamientos para generar y evaluar el desempeño de propiedades como la autolimpieza, y mitigar por medio de éstos, las degradaciones o deterioros estéticos más frecuentes (como los presentados en la figura 2.9). Así mismo, se estima que alrededor del 55.6% de los costos por reparación son a causa de los problemas relacionados con la humedad en la fachada de los edificios de concretos aparentes [15,18,45,88,148], presentando problemas de degradación en las ECR a edades tempranas provocado en particular problemas estéticos por crecimiento de microorganismos.

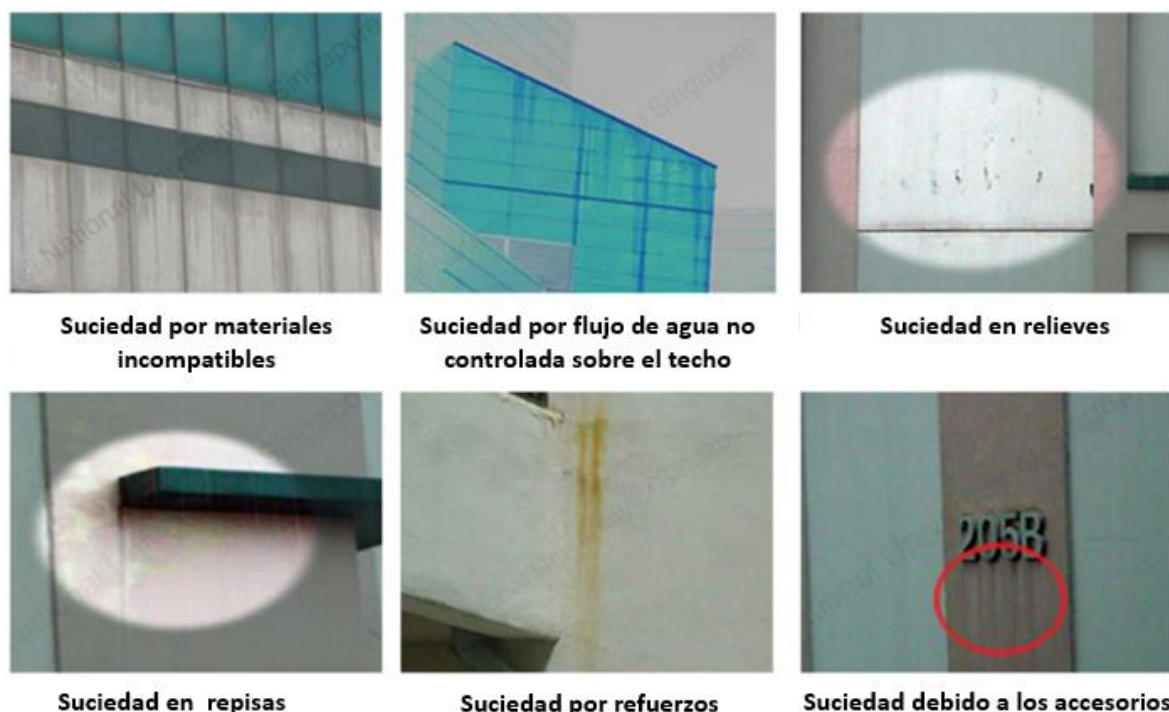


Figura 2.9 Ejemplos comunes de manchas frecuentes en fachadas [59].

En la actualidad, los tratamientos empleados para brindar este tipo de propiedades son los hidrofóbicos, los cuales son colocados principalmente en ECR expuestas en ambientes agresivos como zonas costeras y/o parques industriales. Cabe destacar, que este tipo de tratamientos no deben ser aplicados en estructuras que van a ser sometidas a altas presiones o en exposiciones severas a la radiación UV debido a la pérdida prematura de su propiedad por degradación de los compuestos activos.

2.4 Efecto del tratamiento superficial en la durabilidad del concreto

La protección proporcionada por los tratamientos superficiales varía de acuerdo con sus propiedades físicas y químicas. Para ser empleados, deben cumplir una variedad de requisitos para prolongar la vida útil de las ECR. Por lo que, en esta sección, se estudian los efectos de los tratamientos superficiales en la durabilidad del concreto, a partir de la permeabilidad y el ingreso del ion Cl^- o CO_2 .

❖ Permeabilidad al agua

La humedad es uno de los factores esenciales para el inicio y propagación del deterioro en las ECR. Por lo que, la mayoría de los recubrimientos superficiales son diseñados para presentar alta resistencia o bien la reducción en la penetración de esta al interior de diversas las matrices [32,139,149]. Se ha encontrado que los recubrimientos base silanos, siloxanos acrílicos, epoxi, metacrilato de metilo, entre otros son recubrimientos hidrofóbicos efectivos para la reducción de la absorción de humedad al interior de la ECR hasta en un 75%, valor de absorción indicado como mínimo para este tipo de tratamientos [32,93]. Recientemente, existen publicaciones donde establecen que el mejoramiento y calidad de los recubrimientos superficiales son una opción rentable para proteger las ECR a corto o mediano plazo [137].

Pan y colaboradores [31,32] han publicado una revisión exhaustiva sobre los tratamientos superficiales para la protección de las ECR, donde se han propuesto diferentes soluciones dependiendo de la funcionalidad a mejorar en la superficie. Se prefieren los tratamientos hidrofóbicos cuando se requiere control de humedad; los recubrimientos superficiales que forman una barrera física para evitar la penetración de agentes agresivos, o los tratamientos superficiales que bloquean los poros para disminuir la permeabilidad de la superficie del concreto.

En la actualidad, existe una variedad de tratamientos superficiales que pueden reducir la permeabilidad del agua en la matriz cementante, tales como los recubrimientos de epoxi, silano con una capa superior de acrílico, metacrilato de metilo, alquil alcoxisilano (dos capas) y siloxano oligomérico. Han probado que son muy efectivos para reducir la absorción de agua en el concreto [26,42,139,150,151].

Por lo que, existen investigaciones que van desarrolladas a minimizar estos tipos de problemas. Izarra y colaboradores [139], desarrollaron un tratamiento superficial como agente desmoldante a partir de la mezcla de nanopartículas base silicio

(provenientes de la combinación de dos precursores de silicio, el Tetraetilortosilicato y el Metiltrietoxisilano en relación molar de 0.66:5, dentro del 3 y 10% en peso), y aceite vegetal, con el objetivo de formar enlaces $\text{SiO}_2\text{-CH}_3$. Los resultados confirmaron la obtención de un tratamiento desmoldante que posee propiedades hidrofóbicas, presentando ángulos superficiales de 145° . Por otra parte, los estudios de impermeabilización y mecánicos les permiten concluir que este agente desmoldante presenta una profundidad de penetración limitada, sin embargo, las muestras donde se colocó el agente desmoldante exhibieron una impermeabilización homogénea en toda la superficie de la muestra y un ligero incremento en las propiedades mecánicas.

No obstante, es difícil comparar el efecto de los tratamientos superficiales sobre la permeabilidad del concreto, debido a los diferentes tipos de matrices cementantes empleadas para diferentes investigaciones. Por lo tanto, Pan y colaboradores [31,32] compararon las absorciones de agua relativas de los concentrados con diferentes tratamientos de superficie, como se presenta en la Tabla 2.1 [32].

Tabla 2.1 Efecto del tratamiento superficial sobre la absorción de agua en el concreto [32].

REF	Tratamiento de superficies	Absorción de agua (Kg/m^2)	Observaciones
[97]	Recubrimiento de emulsión de polímero	0.67	-
[97]	Acrílico	0.05–0.29	-
[97]	Caucho clorado	0.15–0.21	-
[97]	Resina epóxica	0.05–0.26	-
[28,152–155]	Silicato de etilo	0.21–0.73	Más efectivo en cemento altamente hidratado; no falla en altas temperaturas
[153,156]	Silicato de sodio	0.67–0.38	-
[156]	Nano-sílice	0.9	Su efecto puede ser más significativo después del curado a alta temperatura.

REF	Tratamiento de superficies	Absorción de agua (Kg/m ²)	Observaciones
[26]	Fluosilicato de magnesio	0.5	Funciona principalmente a edades tempranas.
[157]	Precipitación de carbonato bacteriano	0.8–0.5	Disminución de la permeabilidad posterior a la segunda aplicación del tratamiento.
[119]	Recubrimientos de mortero modificado	0.5	Incremento de la absorción de agua con la disminución de la relación polímero / cemento.
[158]	Silano	0.2	Fallo cuando la presión del agua es superior a 120 kgf / m ²
[159]	Siloxano	0.2	Fallo cuando la presión del agua es superior a 120 kgf / m ²
[158]	Polímero fluorado	0.33	-

En general, se obtuvo una menor absorción de agua en la superficie donde se aplicaron tratamientos a base de acrílicos, resinas epóxicas, seguido por los silanos y siloxanos. No obstante, a diferencia de los acrílicos, los tratamientos de silanos o siloxanos se ven afectados principalmente por la presión hidrostática, debido a que este tipo de tratamientos no soportan presiones superiores a 120 kgf/m². Así mismo, estos tratamientos hidrofóbicos, solo pueden ser utilizados cuando las condiciones de exposición al agua son conocidas. Por lo que, si existen presiones, esta debe considerarse, debido a las tensiones superficiales que se generan al momento de entrar en contacto con el agua, provocando así el movimiento de los silanos o siloxanos al interior, o bien el rompimiento de los grupos que presentan la propiedad hidrofóbica [28]. Por otra parte, tanto la composición y el tipo de estructura de la molécula definen la profundidad de penetración y la durabilidad del tratamiento [32,137].

❖ Carbonatación

En áreas urbanas e industriales, la contaminación ambiental produce una concentración significativa de CO_2 a la atmosfera (0.03% en el aire) y, por lo tanto, predomina el deterioro por carbonatación. Sin embargo, este proceso depende de la difusividad y la reactividad del CO_2 con el concreto, para la posterior formación del CaCO_3 [83]. La difusividad del CO_2 depende del sistema de poros del concreto y la condición de exposición. Por otra parte, la carbonatación de las ECR podría reducirse mediante la mayoría de los tratamientos superficiales, excepto el silano y el siloxano, que han demostrado tener una resistencia limitada al CO_2 , ya que solo se pueden reducir el contenido de la humedad del sustrato de concreto, pero no se puede reducir la permeabilidad del aire, y por tanto la difusividad de CO_2 en las ECR. Así mismo, los recubrimientos de polímeros orgánicos eran métodos efectivos de carbonatación, mientras que el grosor de los recubrimientos fuera de al menos de 200 μm [20,32,160,161].

No obstante, los factores de carbonatación natural del concreto se pueden dividir en condiciones externas e internas (características del concreto). Los factores externos incluyen principalmente la temperatura, la humedad, la concentración de CO_2 y el recubrimiento superficial, mientras que los factores internos consisten en la proporción de cemento de agua, el contenido y tipo de cemento, entre otros. Por lo que, dichos factores juegan un papel importante en el proceso de carbonatación del concreto. Por otra parte, se conoce que el entorno natural suele ser más complicado que el entorno de laboratorio [55,83]. Por lo que, el uso de tratamientos superficiales podría variar de acuerdo con las condiciones presentes en el medio debido a las condiciones de exposición (temperatura, humedad, ciclos de secado y humectación y ciclos de congelación y descongelación, etc.) , las cuales varían con el tiempo, provocando la degradación de los tratamientos superficiales [86,96].

En la tabla 2.2, se presentan las reducciones del avance de la carbonatación a partir de diversos tratamientos superficiales sobre la carbonatación en las ECR.

Tabla 2.2 Efecto del tratamiento superficial sobre la carbonatación en el concreto [32].

Tratamiento de superficies	Reducción de la profundidad de carbonatación.	Observaciones
Silicato de calcio	26–53%	-
Silicato de sodio	60–90%	Efecto limitado a largo plazo
Silano / siloxano	Hasta un 20%.	-
Resina de silicona	Hasta un 20%.	-
Capa superior de silano / siloxano + acrílico	Casi un 100%.	La capa superior de acrílico juega el papel principal.
Acrílico de dos componentes	Casi un 100%.	-
Silicato de etilo	40–80%	Buen efecto a largo plazo
Nano-sílice (coloidal)	14–47%	-

❖ Permeabilidad al ion Cl^-

En la actualidad, se ha demostrado que los tratamientos hidrofóbicos, ya sea base epoxi, silano con una capa superior de acrílico, metacrilato de metilo, alquil alcoxisilano (dos capas) y siloxano oligomérico son muy efectivos para reducir la absorción de agua en el concreto [26,42,139]. No obstante, presentan una escasa resistencia a la penetración de iones de cloruro, lo que limita su aplicación en las estructuras marinas [32,90]. La resistencia de los selladores orgánicos al envejecimiento es tan pobre que no se pueden utilizar en ECR de larga vida, como presas y puentes. Aunque el silano tiene un buen desempeño en la reducción de la permeabilidad del concreto, es difícil asegurar su longevidad. Algunos agentes de tratamiento orgánicos tienen poca resistencia a temperaturas superiores a los 40 - 50°C, lo que posiblemente conduce al agrietamiento y/o desprendimiento, vida de servicio limitada y difícil de eliminar después de perder efectividad [137].

A continuación en la tabla 2.3, se presentan algunos resultados recopilados por Pan y colaboradores [32], obtenidos a partir del uso de diferentes tipos de tratamientos superficiales.

Tabla 2.3 Efecto del tratamiento superficial sobre la penetración de cloruros en el concreto [32].

Tratamiento de superficies	Métodos de prueba	Resultados
Silicato de sodio	Los coeficientes de difusión de cloruro se calcularon después de exponerlos a una solución de NaCl al 5% a 40 ° C (la difusión de cloruro de concreto no tratado fue de $21.83 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$)	$20.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$
Resina de silicona		$16.86 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$
Silano / siloxano		$14.83 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$
Silano / siloxano con una capa superior de acrílico		$7.83 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$
Recubrimiento acrílico		$8.18 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$
Recubrimiento de emulsión de polímero	ASTM C1202 (la difusión de cloruro en concreto no tratado fue de $19.18 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$)	$8.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$
Recubrimiento acrílico		$2.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$
Recubrimiento de caucho clorado		$3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$
Recubrimiento epoxi		$8.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$
Recubrimiento de poliuretano		$9.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$
Sellador acrílico	Prueba de celdas de difusión de cloruro estacionarias (la difusión de cloruro de concreto no tratado fue de $3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s}$)	$2.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$
Sellador de poliuretano		$7.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$
Alquilacoxisilano		$0.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$
Silicato de etilo	Estándar suizo SIA 262/1	$3.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s}$
Nano sílice		$0.58 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s}$
Silicato de sodio		$0.58 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s}$
Recubrimientos cementosos modificados con polímeros.	Prueba de celdas de difusión de cloruro estacionarias (la difusión de cloruro de concreto no tratado)	Profundidad de migración de cloruro reducida en un 52–62%.
Polímeros acrílicos. Recubrimientos cementosos modificados.	Penetración de cloruros, ciclos húmedo-seco según EN 206-1 (la	Profundidad de migración de cloruro reducida en un 20-28%.
		Profundidad de migración de cloruro reducida en un 30–50%.
		$0.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$
		$0.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$
		Difusión de cloruro $2.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$

Tratamiento de superficies	Métodos de prueba	Resultados
Emulsiones acrílicas	difusión de cloruros del concreto no tratado fue de $29.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$)	Difusión de cloruro $6.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
A base de resina acrílica		Difusión de cloruro $3.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
Recubrimiento epoxi puro	1000 h de pulverización artificial con agua de mar (el contenido de cloruro del concreto no tratado fue de 0,0023 de masa de concreto)	0.00079
1 % en peso de nanocompuestos epoxi		5.17×10^{-5}
3 % en peso de nanocompuestos epoxi		3.24×10^{-5}
Silano limpio		0.00017
Silano	Informe NCHRP n. 244	Contenido de iones de cloruro en un 100%.
Siloxano		Contenido de iones de cloruro en un 90%.
Fluorados		Contenido de iones de cloruro en un 24%.

En la actualidad, existen investigaciones relacionadas con la modificación de los diversos tratamientos para la obtención de tratamientos más durables y que brinden excelentes propiedades. No obstante, la mayoría de estos tratamientos superficiales se obtienen a partir de diferentes polímeros o bien la hibridación de éstos. Sin embargo, al ser solo un material híbrido, las propiedades se ven reducidas. Debido a lo anterior, en este trabajo de investigación se evaluaron tratamientos multifuncionales que garanticen un efecto protector ante los agentes externos, además de propiedades hidrofóbicas y anti-moho, evaluando éstas a partir de indicadores de desempeño, así como la resistencia al intemperismo. Esto, con el objetivo de evaluar las propiedades directamente en las matrices cementantes y establecer parámetros de aplicación. Cabe destacar, que la obtención de los tratamientos empleados para esta investigación se realizó a partir de una funcionalización de nanopartículas base silicio durante el proceso de síntesis, lo que convierte a este tipo de nanopartícula en una estructura modificada, generando a partir de esto propiedades multifuncionales.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación, se describe el procedimiento experimental desarrollado para llevar a cabo esta investigación.

3.2 ETAPA I. Obtención y caracterización de las NS y NF a partir del proceso sol-gel.

Durante esta primera etapa se determinó la selección y evaluación de los parámetros de síntesis adecuados para la obtención de las nanopartículas base silicio (NS) y para su posterior funcionalización (NF) de la misma. Así mismo, se presenta la caracterización correspondiente para la determinación de las propiedades físico-químicas y de desempeño.

3.1.1 Reactivos empleados para la obtención de las NS y NF.

Los reactivos empleados para la obtención de las NS y NF fueron los siguientes: tetraetilortosilicato (TEOS: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ Sigma-Aldrich, 98%) como precursor de silicio, alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ al 95%), el cual se utilizó como solvente para dicho proceso, además agua desionizada (H_2O) e hidróxido de amonio (NH_4OH) como catalizador. Para el caso de la funcionalización de las NS, se empleó un 1,1,3,3-tetrametildisiloxano ($[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}]_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 97%) como modificador superficial y ácido nítrico (HNO_3 , 70%) como agente deshidratante.

3.1.2 Obtención de las NS por el método sol-gel.

La obtención de NS amorfas y de tamaños que oscilan entre 10 a 50 nm, se obtuvo a partir de la ruta de sol-gel a 70°C empleando el procedimiento descrito en un trabajo previo [5]. Por otra parte, las relaciones molares utilizadas para este proceso de obtención de las NS y posterior funcionalización fueron $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}=0.1051$, $\text{NH}_4\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}=0.0301$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}=0.7816$, $[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}]_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}=0.0266$.

3.1.3 Funcionalización de las NS para la obtención de las NF.

El método de síntesis sol-gel para la obtención de las NF consistió en colocar alcohol etílico en un matraz de tres bocas con agitación vigorosa en un sistema de reflujo a 70°C. En este punto se adicionó el tetraetilortosilicato y se mantuvo en agitación durante 30 min. Cumplido este período, se incorporó el hidróxido de amonio, y se dejó reaccionar durante 30 min. Posteriormente, se colocó lentamente el agua destilada y se continuó la reacción por 60 min. A partir de este momento, se incorporó 1,1,3,3- tetrametildisiloxano lentamente y se dejó reaccionar por 120 min para su posterior deshidratación y modificación superficial incorporando ácido nítrico a la reacción. Finalmente, se adicionó cuidadosamente gota a gota el hidróxido de amonio para la obtención del producto, el cual se llevó a una estufa por 24 horas a 105 ± 5 °C para eliminar la mayor cantidad de solventes y agua presente en el gel. Cabe destacar que la funcionalización de las NS se llevó a cabo durante el proceso de obtención de las NS.

3.1.4 Caracterización físico-química de las NS y NF.

La caracterización físico - química de las NS y NF se evaluó a partir de las siguientes técnicas:

- ❖ Difracción de rayos X (DRX), esta técnica se utilizó para la caracterización de los polvos de NS y NF en un Difractómetro de Rayos X Empyrean de Panalytical con radiación $\text{CuK}\alpha$ en el intervalo de $2\theta = 10 - 60^\circ$, con el propósito de identificar la fase y composición del material.
- ❖ Microscopia electrónica de transmisión (MET) se realizó en un equipo de alta resolución modelo JEM-2200FS con una radiación de 300 KeV y una longitud de onda de 0.0197 \AA con el objetivo de identificar la morfología y los tamaño de las NS y NF. La muestra fue preparada en 2 ml de alcohol isopropílico y ultrasonido por 15 s para lograr una dispersión uniforme. Posteriormente se colocó una gota en una rejilla de cobre y se dejó secar a temperatura ambiente para su recubrimiento.

- ❖ Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), con el objetivo de identificar los grupos funcionales principales de los materiales utilizados para esta investigación. La evaluación se llevó a cabo en un equipo Thermo Electron Nicolet 380, con un rango de corrida de 400 – 4000 cm^{-1} .

3.3 ETAPA II. Determinación de los parámetros de aplicación y ensayos de durabilidad en los morteros.

En esta etapa, se describen los materiales y diseño empleados para la fabricación de los especímenes a evaluar de acuerdo con las condiciones de ensayo.

3.3.1 Materiales empleados para la obtención de los especímenes de mortero.

❖ Cemento:

Para la fabricación de especímenes de mortero, se empleó un cemento portland ordinario (CPO 40) que cumple con NMX-C-414-ONNCCE y es similar a un cemento denominado tipo I en ASTM C150. Sin embargo, para evaluar las propiedades autolimpiantes e hidrofóbicas, se optó por utilizar un cemento blanco (CPC 30R B) por la facilidad en la inspección visual.

En la tabla 3.1 se presenta la composición química de ambos cementos obtenida por medio del espectrómetro de fluorescencia de rayos x (FRX) por dispersión de energía bajo la atmósfera de Helio PANalytical-Epsilon 3.

Tabla 3.1 Composición físico - química del cemento.

Composición (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	LOI	Densidad (g/cm ³)
CPO 40	66.44	16.70	4.97	2.46	1.16	5.46	0.80	0.86	2.17	3.09
CPC 30R B	70.53	17.36	4.88	0.24	0.67	5.82	0.19	0.17	3.10	2.99

❖ Agregado:

Para la elaboración de los morteros con cemento portland, se usó una arena estándar comercial (sílica de Ottawa), compuesta de granos redondeados de cuarzo casi puro, con un tamaño de partícula de 1.18 mm a 150 μm , que cumple con lo establecido en la especificación ASTM C778.

❖ Agua para mezcla:

En el caso del agua para el mezclado, se empleó agua desionizada para la elaboración de los especímenes de mortero, misma que cumple con NMX-C-122-ONNCCE y así evitar la intrusión de iones Cl^- a la mezcla.

3.3.2 Diseño y fabricación especímenes de mortero.

Para el desarrollo de esta investigación, se utilizó una relación entre el agua y el material cemento (a/c) de 0.65 (véase tabla 3.2), esto con la finalidad de lograr la porosidad requerida, misma que fue fijada en el rango de 15 a 20% (característica de concretos de baja calidad). Cada uno de los materiales empleados, así como el procedimiento de mezclado cumplieron con las normas ASTM C 305 y ASTM C 109.

Tabla 3.2 Materiales empleados para el diseño de un mortero.

Material	Kg/m ³
Cemento	300
Arena	1850
Agua	195
a/c	0.65

Los especímenes después de ser colados se mantuvieron a 25°C durante 24h, como establece la norma ASTM C 171, antes de proceder con la preparación para la posterior aplicación del tratamiento superficial.

3.3.3 Acondicionamiento de los morteros para la obtención de los especímenes.

Transcurridas 24 horas posterior al colado, los especímenes cilíndricos de mortero fueron desmoldados y sometidos a cortes transversales en los extremos (a 25 mm) con el objetivo de evitar los efectos de frontera producidos por el proceso de preparación (véase figura 3.1).

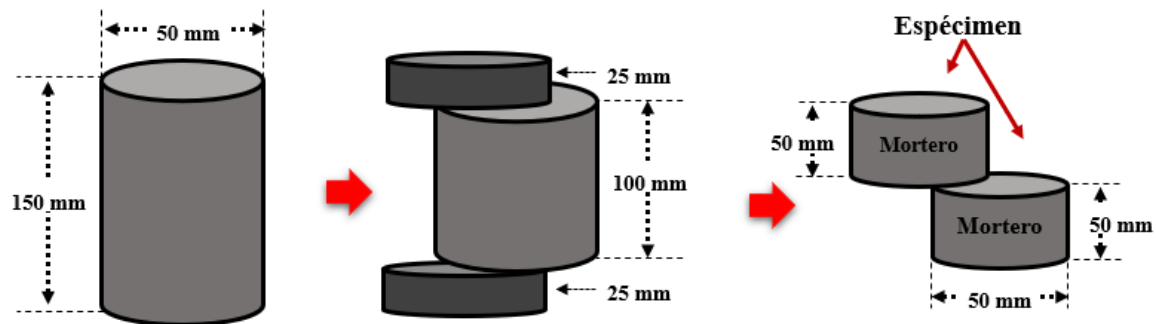


Figura 3.1 Obtención de las secciones transversales del espécimen de mortero.

Las dos secciones resultantes de 50 mm de diámetro por 50 mm de longitud (véase figura 3.1) siguieron un procedimiento de preparación para la aplicación de los tratamientos con NS y/o NF establecido en un trabajo previo [5], y el cual se describe a continuación.

3.3.4 Preparación de los especímenes de mortero para la aplicación del tratamiento.

La preparación de los especímenes se llevó a cabo posterior a las 24 h de fabricación, en un tiempo estimado de 4 h. Para ello, se utilizó un sellador (sellador acrílico IMPAC®) y un impermeabilizante (marca IMPAC 5000) para recubrir la periferia de los especímenes (véase figura 3.2a). Posterior al secado de los recubrimientos, se procedió a colocar una barrera perimetral en el borde superior del espécimen de un ancho aproximado de 25 mm con el objetivo de lograr un compartimento para colocar un tirante de 20 mm de la suspensión (agua con nanopartículas NS y/o NF) para la aplicación del tratamiento (véase figura 3.2 b).

Cabe destacar, que esta preparación se utilizó tanto para las muestras sometidas a caracterización, como para los ensayos de durabilidad.

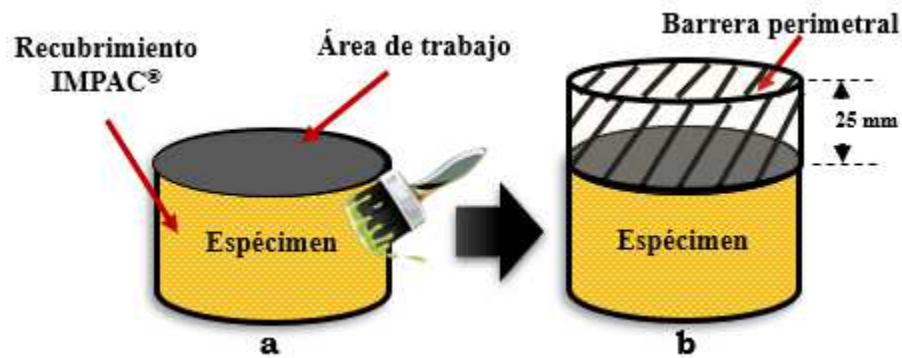


Figura 3.2 Preparación de los especímenes para su posterior aplicación de los tratamientos.

Por otra parte, para los especímenes sometidos a carbonatación debido a la penetración del CO_2 a través de recubrimiento, se optó exclusivamente por la aplicación del tratamiento por inmersión. Para ello, solo se utilizó un recipiente de plástico donde se colocó la suspensión con nanopartículas y se introdujo el espécimen.

3.3.5 Aplicación de los tratamientos superficiales en los especímenes de mortero.

En la tabla 3.3, se describen los diferentes tratamientos superficiales, así como la nomenclatura empleada para su identificación (ID).

Tabla 3.3 Características de los tratamientos superficiales aplicados.

ID	Descripción del tratamiento.
REF	Curado convencional con agua potable.
T1	Tratamiento superficial con NS aplicado por 72 horas.
T2	Tratamiento superficial con NF aplicado con brocha en dos capas; 30 min entre cada capa.
T3	Tratamiento superficial con NS y NF mezcladas en agua, aplicado por 72 horas.
T4	Tratamiento superficial en dos pasos: paso 1) Aplicación del T1 y paso 2) Aplicación del T2.

La aplicación de los diferentes tratamientos superficiales REF, T1, T2, T3 o T4 en los morteros fueron realizados como se indica en la figura 3.3. Así mismo, cabe destacar que la aplicación de los tratamientos T2 y segundo paso de T4 se realizó de acuerdo con las fichas técnicas de productos hidrofóbicos ya existentes.

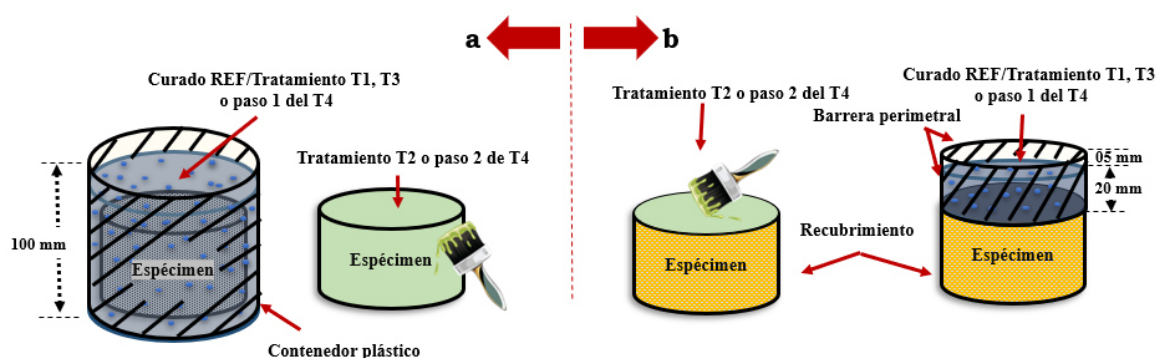


Figura 3.3 Aplicación del tratamiento en los especímenes de mortero para su posterior aplicación de los tratamiento REF, T1, T2, T3 o T4.

Cabe destacar que estos tratamientos superficiales se llevaron a cabo a partir de las 24 horas posteriores al colado, usando en todos los casos una concentración del 0.1% de nanopartículas de NS o NF con respecto al volumen del agua empleada para el curado. Así mismo, para el caso de los tratamientos combinados (T3 y T4), la concentración de 0.1% se mantuvo por adición de nanopartícula tanto de la NS como la NF.

Para comprobar y comparar los efectos logrados con los diferentes tratamientos, se optó por utilizar 2 recubrimientos hidrofóbicos comerciales Sikaguard 70 denominado tratamiento “C1” e IMPAC denominado tratamiento “C2”. Al igual que los tratamientos hidrofóbicos obtenidos en esta investigación, los tratamientos C1 y C2 fueron aplicados de acuerdo con lo establecido en la ficha técnica de cada uno.

3.3.6 Postratamiento de los especímenes de mortero.

Durante este periodo, los especímenes se mantuvieron almacenados en inmersión en recipientes de plástico con agua del grifo durante 72 h. Posteriormente, 3 series de especímenes de cada tratamiento se retiraron de inmersión y fueron sometidos a cortes transversales para la obtención de 3 zonas. La zona 1 denominada “Z1” es la parte más cercana al tratamiento, es decir son los primeros 16 mm de espesor del espécimen; la zona 2 denominada “Z2”, corresponde a la zona intermedia de los especímenes; y por último la zona 3 denominada Z3, la cual es la parte más lejana de donde se aplicó el tratamiento (véase figura 3.4).

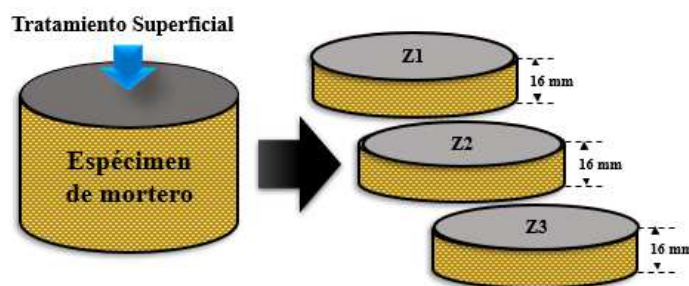


Figura 3.4 Determinación de las zonas en los especímenes de REF, C1, C2, T1, T2, T3 o T4.

La obtención de secciones o zonas de cada tratamiento REF, C1, C2, T1, T2, T3 o T4 se llevó a cabo para determinar el efecto que ejerce el tratamiento en los rangos de 0 – 16 mm para la Z1, de 16 – 32 mm para la Z2 y por últimos de 32 – 48 mm correspondiente a la Z3. Lo anterior, tomando en cuenta las pérdidas de sección del espécimen durante los cortes.

A partir de este momento, se inició con el monitoreo contante de la resistividad eléctrica para identificar los cambios microestructurales promovidos por cada una de las condiciones de tratamiento y que dan inicio a la siguiente etapa de la experimentación.

3.3.7 Evaluación de las propiedades de durabilidad en los especímenes de mortero.

La evaluación de la durabilidad en los especímenes con y sin tratamientos se determinó a partir de índices de desempeño mediante el seguimiento de la resistividad eléctrica, concentración de cloruros a distintas profundidades, profundidad de carbonatación y determinación de la permeabilidad al agua.

3.3.8 Resistividad eléctrica.

La resistividad eléctrica es una propiedad física muy importante, por lo que se emplea como un método no destructivo que permite indirectamente obtener un control de la calidad del concreto [80]. Las medidas de la resistividad eléctrica fueron determinadas como se indica en procedimientos reportados en trabajos previos [5,9]. La configuración de celda utilizada para esta investigación está compuesta por tres electrodos (Electrodo de trabajo, electrodo auxiliar y electrodo de Calomel) controlados por un potenciostato/galvanostato marca VoltaLab PGZ-301 conectado a una computadora personal son utilizados. La prueba consistió en aplicar una señal de frecuencia que va desde 100 kHz a 1 Hz por medio de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). La información fue

adquirida y procesada mediante un software VoltaLab R31 V.003 para obtener la evolución de la resistividad de los especímenes de mortero con los tratamientos superficiales REF, C1, C2, T1, T2, T3 o T4 a partir de la ecuación descrita en capítulo 1.

3.3.9 Exposición acelerada en ambientes controlados.

Una vez que la resistividad de los especímenes superó el umbral de 10 K Ω .cm, representativo de una reducción en las interconexiones de los poros debido a un cambio en la microestructura, tres series de especímenes por tratamiento fueron retirados de la inmersión en agua del grifo para seguir una exposición a ambientes ricos en CO₂ o Cl⁻.

❖ Exposición en ambiente rico en CO₂.

Los morteros fueron colocados en una cámara ambiental modelo Isotemp Fisher Scientific a 30°C con una HR de 60 \pm 5% y 20% de CO₂ durante 14 días. Para promover un avance de carbonatación circunferencial, los especímenes fueron tratados como se indica en la figura 3.3a. Al finalizar el periodo de exposición, la profundidad de carbonatación fue determinada empleando el procedimiento descrito en un trabajo previo utilizando fenolftaleína como indicador [5].

La determinación, se realizó a partir de la obtención de una muestra de la sección transversal (con ayuda de un mazo y un cincel) de los especímenes expuestos en la cámara de carbonatación. Posterior a la obtención, se limpia la superficie del corte de la muestra con una brocha para eliminar el exceso de polvo. Después de la limpieza, se rocía la fenolftaleína (solución del 1% de fenolftaleína en 96% de alcohol etílico) en la superficie de la muestra con ayuda de un atomizador, revelando así la profundidad de carbonatación que presenta cada muestra. A partir de este momento, se puede apreciar el cambio a color de la superficie a fucsia, lo que indica que el pH está por encima de 9; en caso de no mostrar algún cambio, es indicativo

de que el pH está por debajo de este valor, y por lo tanto ya se encuentra carbonatado. Finalmente, se mide el avance de la carbonatación con el vernier o el software ImageJ, tomando la distancia de la cara externa o de exposición, hasta el límite del cambio de coloración.

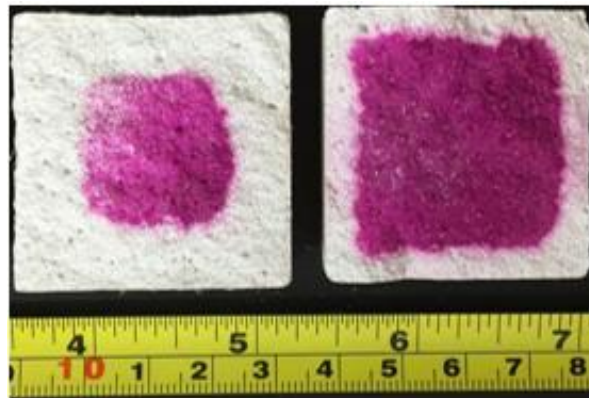


Figura 3.5 Morteros con indicador de fenolftaleína.

❖ **Exposición acelerada en ambiente rico en Cl^- .**

Otra serie de especímenes tratados como se indica en la figura 3.3b, fueron recubiertos en la periferia con impermeabilizante (marca IMPAC 5000) y sellador (sellador acrílico IMPAC®) con el objetivo de promover un avance transversal de los cloruros. Los especímenes fueron colocados en inmersión durante 56 días en una solución conteniendo 165 ± 1 g/L de NaCl como lo indica el procedimiento descrito en ASTM C 1556. Para determinar la concentración de cloruros (expresados como totales vs % por peso de cemento), se retiró el recubrimiento perimetral de los especímenes de mortero y fueron divididos en tres zonas (véase figura 3.6b). En cada zona se obtuvo una muestra de 10 g de polvo para la posterior fabricación de pastillas y consecuente determinación en un equipo de Fluorescencia de Rayos X - Epsilon 3X.

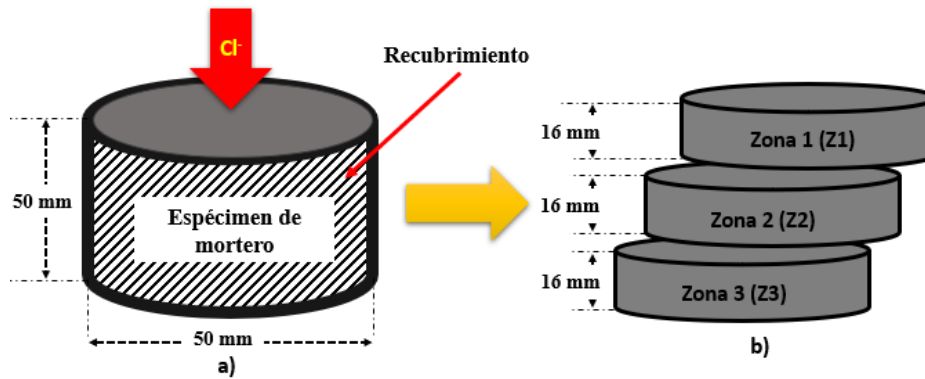


Figura 3.6 a) Espécimen expuesto en ambientes agresivos y b) Secciones obtenidas para determinación del perfil de cloruros.

❖ Exposición en ambiente natural.

En este estudio, se utilizaron dos tipos de exposición natural: ambiente urbano/industrial y ambiente marino. Para ello, los especímenes fueron recubiertos con sellador Alkafin (sellador acrílico marca Comex®) y pintura epóxica con el objetivo de promover una exposición en la parte superior. Dichos especímenes fueron expuestos a la intemperie con un ángulo de 45° con el objetivo de evaluar el comportamiento y deterioro atmosférico superficial de los diferentes tratamientos aplicados. Para la exposición en ambiente urbano/industrial, una serie de especímenes fueron colocados en la azotea del Instituto de Ingeniería Civil (IIC-UANL) de la UANL (véase figura 3.7a), ubicado en San Nicolás de los Garza, Nuevo León. Para el caso de ambiente marino, otra serie fue trasladada al Instituto de Ingeniería (II-UV) de la Universidad Veracruzana (véase figura 3.7b), ubicado en Boca del Río, Veracruz y localizado a 500 m de distancia de la costa del Golfo de México.

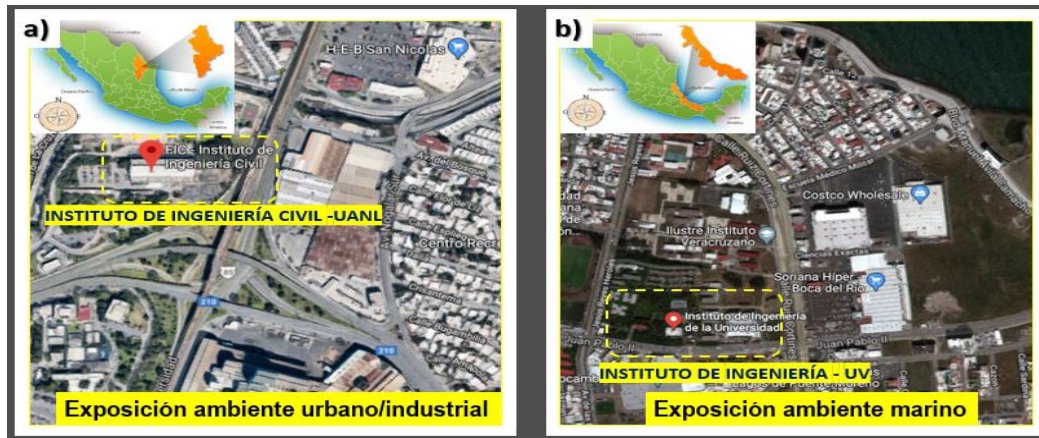


Figura 3.7 Ambientes de exposición de especímenes: a) ambiente urbano/industrial (Nuevo León) y b) ambiente marino (Boca del Río, Veracruz).

3.3.10 Determinación de la sortividad.

La tasa de absorción del agua fue determinada usando el procedimiento descrito en la norma ASTM C 1585. En concretos, una tasa de absorción menor a 5.0×10^{-2} mm/S^{1/2} se considera como el valor de absorción máximo que debe presentar una ECR [41]. Para ello, se seleccionaron 3 especímenes por tratamiento, los cuales fueron sometidos a un secado previo para su posterior recubrimiento con impermeabilizante (marca IMPAC 5000) y sellador (sellador acrílico IMPAC®), dejando disponible solo el área de estudio.

3.3.11 Determinación de porosidad abierta o accesible al agua.

La determinación de la porosidad abierta o accesible al agua, se obtuvo empleando el procedimiento descrito en un trabajo previo [162]. El método empleado para la determinación de la porosidad accesible y densidad aparente se determinó como se describe a continuación. Primeramente, las secciones se colocaron en un desecador conectado a un sistema de vacío, donde se aplicó a la muestra vacío por 4 h, para eliminar residuos de materia presente en los poros. Una vez pasado el tiempo de pretratamiento, se cerró la válvula de vacío y se abrió la válvula de agua para inundar la muestra por 1 h con la finalidad de saturar los poros. Enseguida, se

sacaron las muestras del desecador con una pinza y se registró el peso (W_a). En ese punto, la muestra se retiró de la balanza se secó con papel absorbente y se volvió a pesar para obtener el peso superficialmente seco (W_{ss}). Continuando con el procedimiento, el material se sometió a un secado por 24 h, a una temperatura de 105 ± 5 °C. La muestra se pesó con una frecuencia de 24 h hasta que el peso se mantuvo constante (W_s).

Las medidas de permeación y de porosidad accesible al agua de las muestras, se obtuvieron de la siguiente manera. Los pesos (W_s , W_{ss} y W_a) obtenidos como se describe en el párrafo anterior, se emplearon junto con la densidad del fluido y de esta manera permitir la determinación del volumen del poro como se muestra en la ecuación 3.1.

Porosidad accesible al agua (ϵ)

$$\epsilon\% = \frac{W_{ss} - W_s}{V} = \frac{W_{ss} - W_s}{W_{ss} - W_a} \times \rho_{\text{agua}, \theta} \times 100 \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde:

W_{ss} : Peso de la muestra en estado saturado suspendido, g.

W_s : Peso obtenido de la muestra después de secado en la estufa, g.

W_a : Peso obtenido de la muestra en estado saturado, g.

V : Volumen, cm^3 .

$E\%$: Porcentaje de porosidad accesible al agua, %.

$\rho_{\text{agua}\theta}$: Densidad del agua, g/cm^3 .

3.4 ETAPA III. Caracterización y evaluación de las propiedades hidrofóbicas en los especímenes de mortero.

En esta etapa, se describen las técnicas de caracterización empleadas para la evaluación del efecto multifuncional creado a partir de la aplicación de los tratamientos REF, C1, C2, T1, T2, T3 y T4 en los especímenes de mortero. Así mismo, se describe la determinación de las propiedades hidrofóbicas, incluyendo la evaluación del envejecimiento provocado por la exposición a distintos medios.

3.4.1 Inspección visual en especímenes con tratamiento hidrofóbicos.

Para la realización de esta prueba, se fabricaron especímenes rectangulares, los cuales fueron recubiertos con un sellador Alkafin (sellador acrílico marca Comex®) con el objetivo de promover una exposición en la parte tratada (superficie superior). Posteriormente, los especímenes fueron colocados en un ángulo de 45° tanto en la azotea del IIC-UANL y del II-UV (véase figura 3.8).



Figura 3.8 Especímenes expuestos en ambiente natural.

Las inspecciones visuales se realizaron mensualmente para los especímenes expuestos en el IIC-UANL, mientras que para el caso de los especímenes expuestos en el II-UV se tomaron muestras a los 6 meses y 12 meses de exposición para llevar a cabo su evaluación y posterior caracterización.

3.4.2 Intemperismo acelerado en las superficies de los especímenes de morteros tratados.

Para determinar la estabilidad de las propiedades hidrofóbicas se procedió de acuerdo con la norma ISO 11341:2004. En resumen, los especímenes con los tratamientos C1, C2, T2, T3 y T4 fueron sometidos a envejecimiento acelerado en una cámara Q-SUN XE-1 Xenón por un periodo de 500h de ciclos continuos a 35°C, una humedad relativa de 50% y una irradianza 0.51 W.m².

3.4.3 Evaluación del efecto hidrofóbico en superficies propensas al crecimiento de microorganismos

Para la evaluación, se colocó el tratamiento en una superficie envejecida con presencia de microorganismos, esto debido a la humedad constante. Por lo tanto, para llevar a cabo este análisis, se limpió una área de 150 mm 150 mm aproximados donde se colocó el tratamiento REF y T2 y se mantuvo en monitoreo constante para registrar el desempeño del tratamiento.

3.4.4 Caracterización físico-química en los especímenes de mortero.

- ❖ Fisisorción de Nitrógeno, esta técnica se realizó en un equipo Micromeritics TriStar II, a partir de muestras obtenidas de la Z1 de los especímenes con tratamientos C1, C2, T1, T2, T3 o T4 con su respectiva REF, a las cuales se les determinó el área específica, diámetro de poro y volumen de poro. Para ello, se tomaron 2 muestras por zona con un peso de 0.5g, en una rampa de calentamiento de 5°C/min, las cuales fueron introducidas por separado en una celda para ser desgasificada a 50°C por 4 h. Después se dejó enfriar la muestra, y se colocó en el equipo a vacío donde se llevó a cabo la prueba a -198°C.

- ❖ Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido con Espectroscopía de Energía Dispersa de Rayos X Modelo JSM-6490LV para determinar la morfología presente en la Z1 de los especímenes tratados, así como un análisis elemental de las formaciones presentes.
- ❖ El análisis del ángulo de contacto se realizó bajo las condiciones descritas en la Norma ASTM D 5725. Las muestras obtenidas de la Z1 de los especímenes tratados REF, C1, C2, T1, T2, T3 y T4 fueron colocadas en el plato portamuestra del equipo OCA 15 Plus a 29°C. Para ello, se colocó una gota de agua desionizada de volumen preestablecido sobre la muestra, para inmediatamente tomar una imagen de ésta. Posteriormente, con ayuda del software SCA 20 se determinó el ángulo de contacto existente entre la superficie de la muestra y la parte interna de la gota (véase figura 3.9), esto con el objetivo de evaluar el efecto presente posterior a la exposición en ambientes urbano industrial, marino y al envejecimiento acelerado.

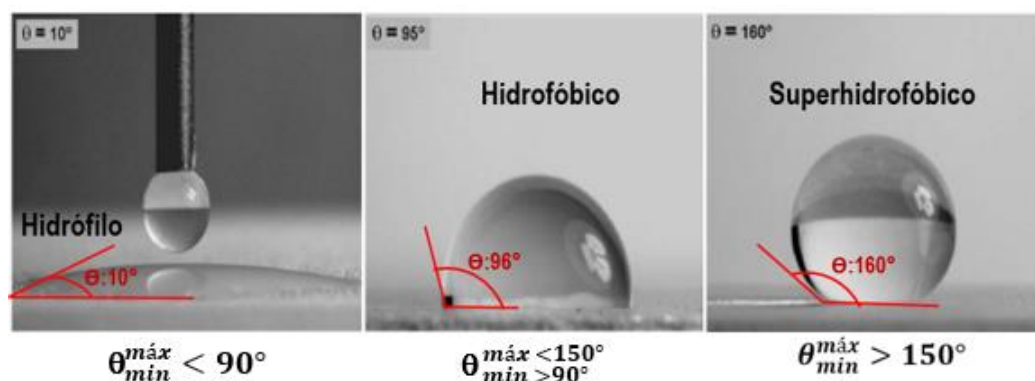


Figura 3.9 Influencia del ángulo de contacto en el efecto hidrofóbico [163].

- ❖ El análisis por RAMAN se realizó en un equipo espectrómetro Raman, LabRAM HR Evolution de Horiba, acoplado a un microscopio Olympus BX-4. Para ello, la longitud de onda utilizada para excitar la muestra fue de 532 nm,

que se proporcionó con un láser Nd: YAG como fuente de irradiación para evaluar el efecto del envejecimiento del tratamiento hidrofóbico en los especímenes REF, C1, C2, T1, T2, T3 y T4.

- ❖ Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), la evaluación se llevó acabo en un equipo Thermo Electron Nicolet 380, con un rango de corrida de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. El análisis se realizó con el objetivo de identificar el efecto generado en la superficie posterior a la degradación de los tratamientos.
- ❖ El análisis térmico simultáneo (DTA-TGA) se realizó en un equipo SDTQ600 TAINSTRUMENTS a partir de polvos obtenidos de la Z1 de los especímenes tratados con REF, C1, C2, T1, T2, T3 y T4. El análisis se efectuó empleando una cantidad aproximada de 10.0 mg de muestra en crisoles de alúmina en una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ de 30°C hasta 900°C en presencia de atmósfera inerte, reportando el rango de 90 a 800°C , esto con el objetivo de determinar indirectamente el contenido de portlandita presente en las muestras tratadas con T1 y T2 con respecto de la REF.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos en las distintas etapas de esta investigación. En la sección 4.1, podrá encontrar lo correspondiente a la etapa 1, donde se presenta la caracterización físico-química de las NS y NF donde se incluye análisis para determinar morfología y tamaños promedios (MET), tipo de estructura (DRX) y modificación de los grupos hidrofílicos por hidrofóbicos (FTIR). Seguido por la sección 4.2, donde podrá encontrar los resultados correspondiente a la evaluación de la durabilidad a partir de índices de desempeño tales como el seguimiento de la resistividad eléctrica, concentración de cloruros a distintas profundidades, profundidad de carbonatación y determinación de la permeabilidad al agua e hidrofobicidad. Así mismo, se incluye la determinación de las propiedades de hidrofobicidad y degradación del tratamiento. Finalmente, la caracterización de los especímenes con y sin tratamiento para la determinación de efecto que los diversos tratamientos a partir de una caracterización físico-química por MEB, Fisisorción de N₂, análisis térmicos, Raman y por últimos FTIR.

4.1 Caracterización físico química de las NS y NF

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la primera etapa experimental de esta investigación, la cual consta de la caracterización físico-química de las NS y NF obtenidas por la ruta suave del método de síntesis sol-gel.

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 4.1 se presenta uno de los difractogramas obtenido representativos de las NS preparadas por el proceso sol-gel.

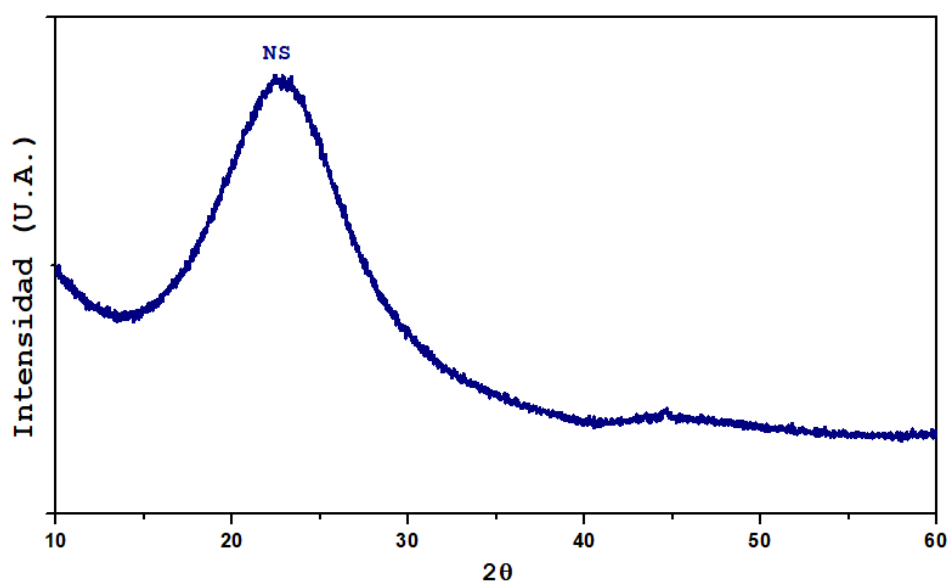


Figura 4.1 Difractograma de rayos X obtenido de las nanopartículas de NS.

En el patrón de difracción de rayos X se observa una reflexión concentrada en 2θ : 22.6° característica de un material base silicio. Así mismo, se puede observar en la base del difractograma que el material obtenido presenta características que confirman la naturaleza amorfa. El resultado obtenido comprueba que el material empleado para esta investigación coincide con los espectros reportados de los geles frescos de NS publicado por otros autores [9,113,164,165]. Cabe mencionar que esta técnica de caracterización solo refleja el difractograma de la nanopartícula base, es decir la NS, dado que la funcionalización de la nanopartícula no modifica

la estructura directa del SiO_2 , solo cambia su energía superficial a medida que se realiza la sustitución de radicales OH^- por O-CH_3 .

4.1.2 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

En la figura 4.2 se observan los resultados obtenidos por MET, donde se muestran las pequeñas aglomeraciones de las nanopartículas de NS y NF.

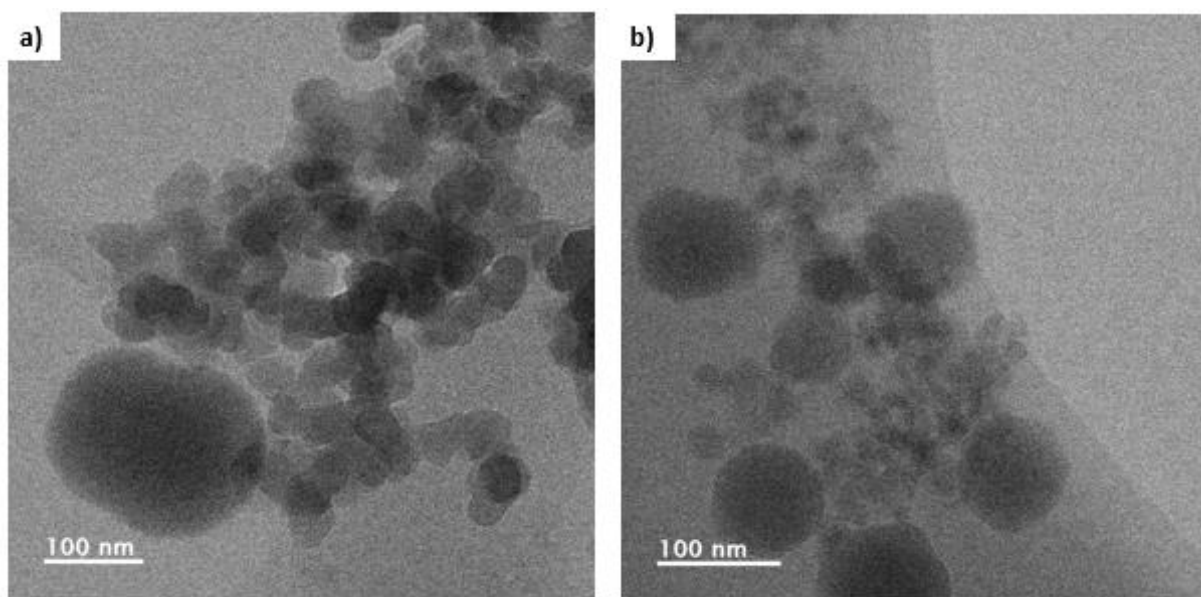


Figura 4.2 Imágenes de MET de las a) NS y b) NF obtenidas a 100 nm.

En general, a través de la técnica de MET podemos comprobar la obtención de partículas a escala nanométrica, inferiores en su mayoría a 100 nm, con trazas de material entre 150 a 200 nm, mismas que podrían ser aglomeraciones de partículas menores. Por otra parte, podemos decir que nuestro material presenta una morfología irregular para ambas nanopartículas (véase figura 4.2a y 4.2b).

En la figura 4.3a-c, se presenta una comparativa de las morfologías de las NS obtenidas en esta investigación con respecto a otras nanopartículas presentadas en otros trabajos [62].

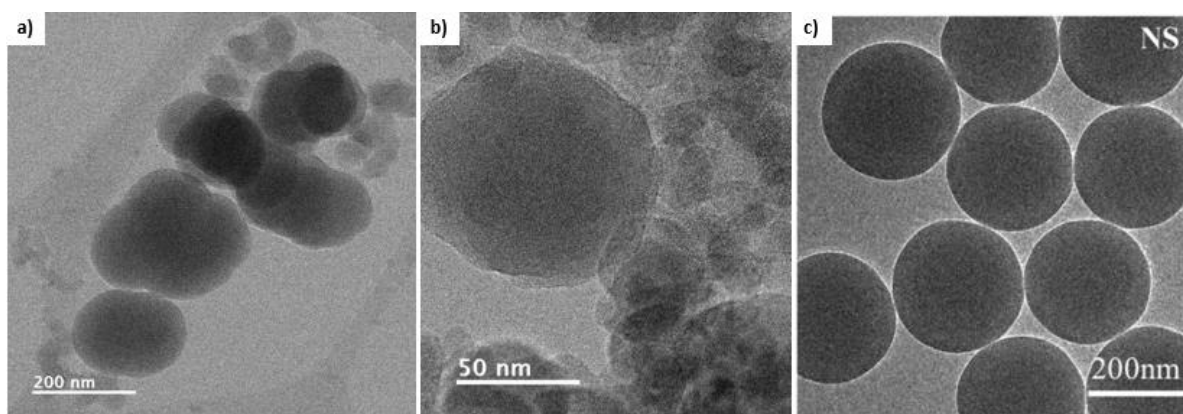


Figura 4.3 Imágenes de MET de las NS obtenidas para esta investigación a) 200 nm, b) 50 nm, y obtenidas por Li c) 200 nm [62].

Las figuras 4.3a y 4.3b muestran las micrografías de las NS, empleadas para esta investigación en escalas de 200nm y 50 nm. Así mismo, se comparan con las obtenidas en el trabajo publicado por Li [62] (véase figura 4.3c). Se observa una producción de NS con morfologías esféricas y tamaños homogéneos de los 200 nm (véase figura 4.3c). A diferencia de las nanopartículas obtenidas por Li, las NS presentan una fase metaestable conocida como “tridimita \square ”. Se conoce que tanto la fase, el tamaño y el grado de amorficidad de la partícula influyen directamente en los mecanismos de reacción y por ende en su cinética de reacción. Por lo que, al presentar una distribución de tamaño de partícula que varía entre los 10 – 200 nm y su polimorfismo de baja intensidad, favorece a la reducción del tiempo de reacción.

4.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 4.4 se presentan los espectros de FTIR obtenidos de las NS y NF, en las cuales se identifican las bandas de absorción características de los grupos funcionales correspondientes a los productos base silicio y productos hidrofóbicos en el intervalo de 300 – 3500 cm^{-1} .

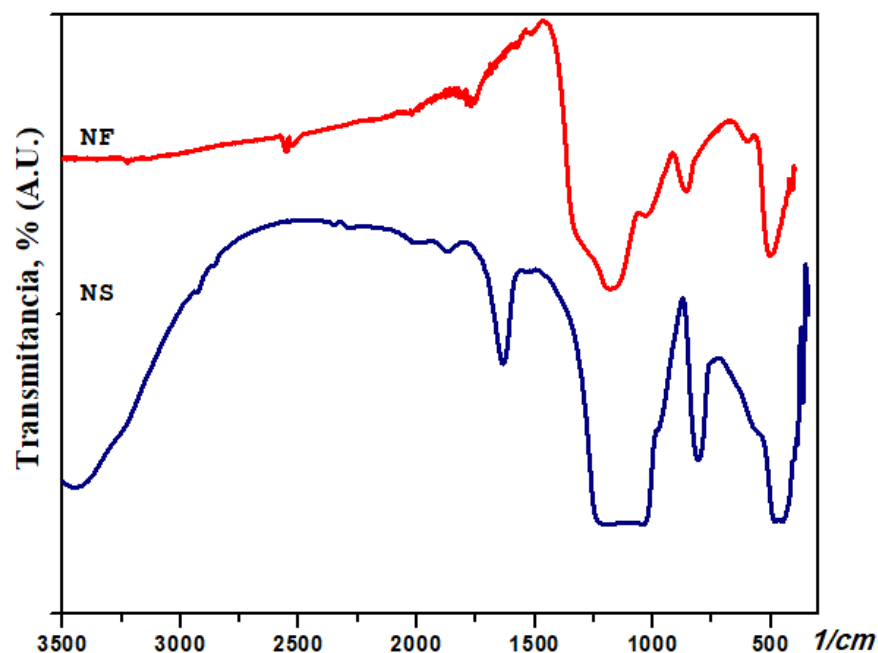


Figura 4.4 Espectro de infrarrojo obtenido de las NS y NF .

En general, se observan las bandas de absorción presentes en los intervalos de 3500 a 300 cm^{-1} . Los picos localizados en el rango de 3500 – 1500 cm^{-1} corresponden a las vibraciones características de los enlaces O-H, C-H pertenecientes a los reactivos empleados como solventes. Además, se constata el efecto generado por la funcionalización de la NS, con un incremento de grupos funcionales de Si-O-CH₃ y la reducción de los grupos O-H; con vibraciones a tensión en 3448 cm^{-1} y 1619 cm^{-1} para los grupos Si-O-Si y a flexión para el caso de los grupos presentes en 1112 cm^{-1} pertenecientes a los enlaces Si-OH, los cuales corresponden con los reportados en la literatura [9,33,62,166]. Sin embargo, en función del ancho de pico, se puede inferir un exceso de OH⁻ asociados a los

reactivos empleados. Por otra parte, los picos localizados en las longitudes de 2552, 1780, 1334, 1390 cm^{-1} , pertenecen a las vibraciones de los radicales C-H, CH_3 y Si-O- CH_3 [33,62,167]. Así mismo, los picos localizados en el intervalo de 1250 a 450 cm^{-1} se atribuyen a presencia de enlaces de Si-O-Si. Sin embargo, algunos autores establecen que mediante esta técnica de caracterización es difícil verificar la unión de la estructura resultante de la funcionalización [62,168]. Por lo que, podemos decir que al momento de someter una NS al proceso de funcionalización, ésta logra reducir una gran cantidad de grupos O-H debido a la modificación superficial a partir del siloxano utilizado. La banda situada a 910 cm^{-1} y 840 cm^{-1} es atribuida a radicales CH_2 y CH_3 pertenecientes a los siloxanos y el precursor de silicio, lo que favorece la formación de grupos funcionales Si- CH_3 y Si-O- CH_3 encargados de brindar el efecto hidrofóbico de la NS. Para longitudes de banda menores que 750 cm^{-1} , existe una señal atribuida a los enlaces Si-O-Si. Sin embargo, la reacción de policondensación de los grupos $\text{Si}(\text{OH})_4$ se efectúan cuando se polimerizan formando Si-O-Si, por lo que de nuevo es importante seguir la ruptura de los enlaces Si-OH así como la formación de enlaces Si-O- CH_3 [169,170].

4.2 Evaluación de las propiedades de durabilidad a partir de indicadores de desempeño.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la segunda etapa experimental de esta investigación, la cual pertenece a la evaluación de la durabilidad determinada a partir de indicadores de desempeño como se estableció en el capítulo 3.

4.2.1 Resistividad eléctrica, ρ .

La resistividad eléctrica es una propiedad física muy importante, por lo que se emplea como un método no destructivo que permite indirectamente obtener un índice de la durabilidad del concreto [80]. Por otra parte, estudios confirman que la medición de la resistividad eléctrica en las ECR es una técnica simple, rápida y confiable que se puede utilizar para el control de la calidad de las ECR a través de

monitoreos y así determinar los cambios que han sufrido las ECR [16,109,171]. Por lo que esta técnica, es uno de los parámetros más utilizados para establecer la habilidad de las ECR a resistir el ingreso de agentes externos [5]. Así mismo, es considerada un parámetro efectivo para evaluar los riesgos de corrosión. Por lo tanto, algunos autores han asociado algunos valores de resistividad con el riesgo de corrosión del acero. Uno de los más utilizados ha sido el denominado “umbral de resistividad eléctrica” (simbolizado aquí como URE), establecido en 10 kΩ.cm; por encima del cual, la resistividad se considera como representativa de un concreto de buena calidad [5,9,16,83,109,171]. Si una ECR supera el URE, se reduce el riesgo de presentar corrosión en el acero de refuerzo [16,171]. En los últimos años, se ha estudiado el efecto que genera la aplicación de las NS en los materiales cementantes, por lo que se conoce que este tipo de nanopartículas favorece en la reducción de la permeabilidad [89]. En esta investigación se utilizó la técnica de resistividad eléctrica como un parámetro efectivo para evaluar los cambios microestructurales en los especímenes de mortero.

En la figura 4.5, se presentan los resultados obtenidos de la evolución de la resistividad eléctrica de la Z1 en los especímenes tratados con C1, C2, T1, T2, T3 y T4, así como su respectiva REF. Así mismo, el URE es indicado con una línea horizontal punteada en 10 kΩ.cm. Cabe mencionar que el tiempo expresado en la figura, representa el tiempo de inmersión de las muestras de morteros que va desde 1 a 112 días posterior al tratamiento.

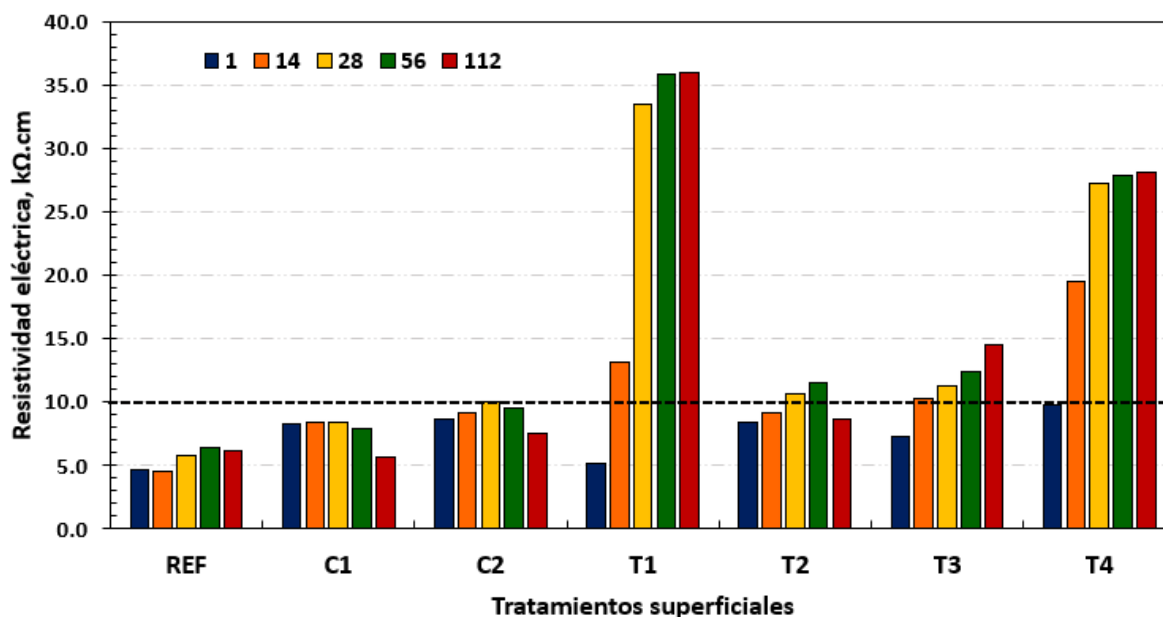


Figura 4.5 Evolución de la resistividad eléctrica en la Z1 de las muestras con y sin tratamiento.

En general, se observó un incremento en la resistividad en las muestras tratadas con respecto de la REF. Este incremento fue más evidente en las muestras donde se involucra a la NS, es decir, las muestras T1 y T4, en donde se alcanzaron resistividades superiores a los 10 kΩ.cm a partir de los 14 días de inmersión. Por otra parte, las muestras donde se involucra a las NF, a saber, los tratamientos T2, T3 y T4, presentan una resistividad inicial mayor que oscila entre 8.0 y 10.0 kΩ.cm con respecto a la REF que se mantuvo entre 4.0 y 6.0 kΩ.cm durante todo el periodo de inmersión. Sin embargo, desde los 28 días la muestra T1, alcanzó resistividades alrededor de 33.0 kΩ.cm, lo que significa 7 veces más el valor de la REF y 3.6 veces con respecto a los productos hidrofóbicos C1, C2 y T2. No obstante, las muestras C2, T2 y T3 solo logran posicionarse por encima del URE con resistividades que oscilan entre 10.0 - 12.2 kΩ.cm. A diferencia, la muestra T4 logró una resistividad alrededor de 27.0 kΩ.cm.

Por otra parte, se observó que, a partir de los 28 días de inmersión, las muestras presentan cambios mínimos que oscilan entre $\pm 2 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ para las muestras C1, C2, T1, T2 y T4. Así mismo, podemos observar que las muestras T1 y T4 presentan una estabilización a partir de los 56 días, a diferencia de la muestra T3, la cual presenta un ligero incremento a los 112 días, esto debido al tipo de tratamiento. Cabe destacar que, para este tratamiento, se empleó una mezcla de NS y NF directa en la solución, por lo que se infiere que al momento de verse reducida su propiedad hidrofóbica a causa la disociación de los grupos Si-O-CH_3 por Si-OH debido al largo periodo de inmersión. Así mismo, los tratamiento C1, C2, T2, T3 y T4 se ven afectados por este fenómeno, por lo que se generan reducciones entre 20 – 30% con respecto a la resistividad obtenida durante a los 56 días para las muestras C1, C2 y T2. Por otra parte, las muestras tratadas con T1, T3 y T4 presentaron un ligero incremento en la resistividad eléctrica al final del periodo de inmersión, logrando resistividades de $36.1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ para la T1, $14.6 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ para la T3 y $28.2 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ para la T4.

Con el objetivo de llevar a cabo un análisis acerca de penetración de los diferentes tratamientos en la matriz de los morteros, se decidió mostrar las medidas de resistividad de las Z2. En la figura 4.6, se presenta de forma general los valores obtenidos de resistividad eléctrica correspondientes a la Z2 de los especímenes.

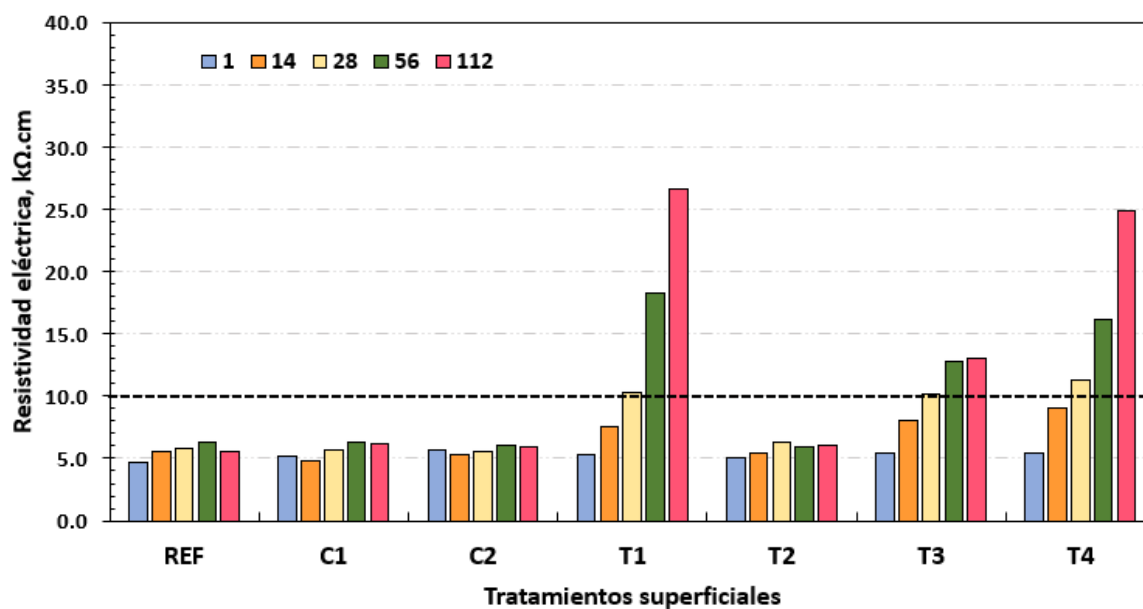


Figura 4.6 Evolución de la resistividad eléctrica en la Z2 de las muestras tratadas y sin tratar.

Para esta zona, los resultados obtenidos de las muestras C1, C2 y T2 correspondientes a los productos hidrofóbicos se comportaron estables similares a los resultados obtenidos por la REF que oscilan entre 4.8 a 6.1 kΩ.cm durante todo su periodo de inmersión. Por otra parte, los valores obtenidos de las muestras T1, T3 y T4 presentaron un comportamiento ascendente que va desde los 10.2 hasta los 26.7 kΩ.cm. De estos resultados es posible inferir que los tratamientos para generar propiedades hidrofóbicas (como el C1, C2 y T2) no tienen influencia en la ganancia de resistividad en la Z2, es decir más allá de los 16 mm de profundidad debido al propio efecto hidrofóbico y la interacción de la matriz cementante.

En general, se puede decir que el tratamiento donde se involucra la NS favorece a la reducción de la permeabilidad de los especímenes, logrando un efecto protector en los primeros 32 mm de recubrimiento al usar un método convencional como lo es el curado. De acuerdo con publicaciones previas, el uso de nanopartículas favorece a la densificación de la matriz cementante debido a la formación de

productos de hidratación tales como los silicatos de calcio hidratados [3,5,9,89]. Sin embargo, durante esta evaluación, podemos concluir que el efecto de las NS favoreció al incremento de la resistividad debido al bloqueo de las interconexiones de los poros accesibles o interconectados, disminuyendo con esto la permeabilidad de la matriz cementante. Por otra parte, los resultados obtenidos permiten evidenciar que las resistividades iniciales de los tratamientos C1, C2, T2, T3 y T4 fueron mayores debido a que el contenido de humedad en la Z1 fue menor, siendo este un factor principal para la determinación de la resistividad [171], dado a que el efecto hidrofóbico modificó la superficie de las muestras, por lo que estas presentan resistividades superiores. Así mismo, podemos decir que, a partir de los tratamientos empleados aquí, se logró un incremento en la resistividad, lo que infiere a una reducción de las interconexiones de los poros, por ende una reducción en la permeabilidad en partículas para las muestras T1, T3 y T4, lo que favorece al incremento de la durabilidad como lo establecen algunos autores [7,9,16,80,171].

Por otra parte, para evidenciar los resultados obtenidos de resistividad eléctrica, los especímenes de REF, C1, C2, T1, T2, T3 y T4 fueron expuestos en ambientes rico en CO₂ o en Cl⁻, esto a partir de que su resistividad presentara un cambio superior a 10 KΩ.cm, indicando así una reducción en las interconexiones de los poros debido a un cambio en la microestructura.

4.2.2 Efecto en el avance de la carbonatación.

En la figura 4.7, se presenta el avance de carbonatación como una comparativa de los tratamientos superficiales T1 y T2 con su respectiva REF.

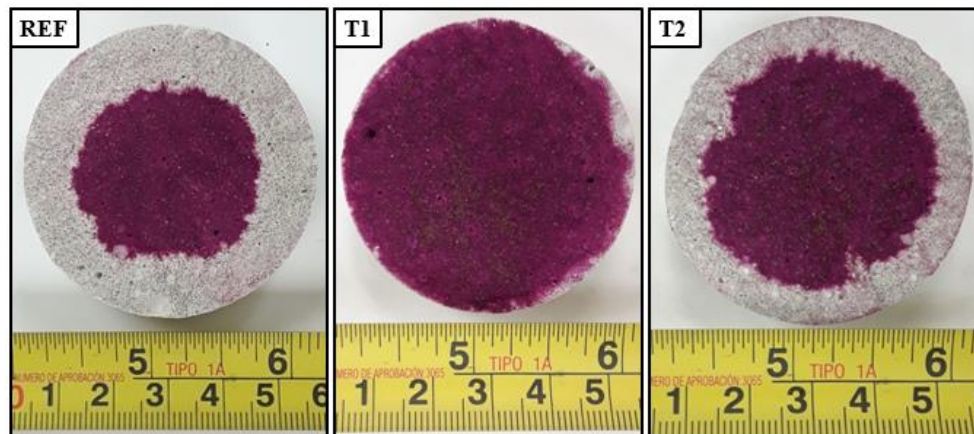


Figura 4.7 Avance de carbonatación evidenciado con indicador de fenolftaleína en los especímenes con y sin tratamiento.

Se observó una reducción en el avance de carbonatación en los especímenes T1 y T2 con respecto a la REF. De acuerdo con los resultados obtenidos, podemos indicar que el tratamiento que desempeña una mayor reducción es el T1, seguido por el T2. Esto debido al efecto que genera la interacción de las NS en los materiales cementantes al fomentar reacciones secundarias de los productos de hidratación [5,9,22,67,75]. En comparación con otros tratamientos, el uso de NS durante las primeras etapas de la hidratación acelera la formación de silicatos de calcio hidratados secundarios, logrando con ello, un bloqueo entre los poros interconectados y reduciendo así la permeabilidad y por ende el ingreso de agentes agresivos concordando con lo establecido por Massana et al. [57], quien indica que el uso de materiales base silicio en un material cementante conduce a una menor susceptibilidad a la penetración de agentes agresivos. Por otro lado, el T2 brinda una protección menos efectiva ante el avance de carbonatación, debido a que este tipo de nanopartícula no genera reacciones al interactuar con el material cementante, por lo que la reducción se debe al efecto que genera la propiedad

hidrofóbica al permitir el flujo de vapor de agua solo al exterior, reduciendo el gradiente de humedad en la muestras.

En la tabla 4.1, se presentan las reducciones en el avance de carbonatación de los especímenes T1 y T2 con su respectiva REF. La ecuación empleada para realizar el cálculo expresado en porcentaje de reducción es la establecida por Fajardo et al [9].

Donde, % Red es la reducción de la profundidad de carbonatación (vs REF), X_{TRAT} y X_{REF} es la profundidad de carbonatación (en mm) para las muestras con y sin tratamiento.

$$\% \text{ Red} = \left(1 - \left(X_{\text{TRAT}} / X_{\text{REF}} \right) \right) * 100 \quad \dots \text{Ec 4.1}$$

Tabla 4.1 Promedios de las profundidades de carbonatación obtenidas en los especímenes de REF y tratados con T1 y T2.

ID	PROFUNDIDAD DE CARBONATACIÓN (mm)	% DE REDUCCIÓN
REF	10.02	-
T1	0.83	92
T2	7.35	27

Se constata una reducción mayor en los morteros tratados con T1, alcanzando una reducción del 92% en la profundidad de carbonatación con respecto a la REF. Por otra parte, se observa que los especímenes T2 presenta una reducción inferior al 30%.

En la figura 4.8, se presenta el avance de carbonatación como una comparativa de los tratamientos superficiales hidrofóbicos C1, C2, T2, T3 y T4 con su respectiva REF.

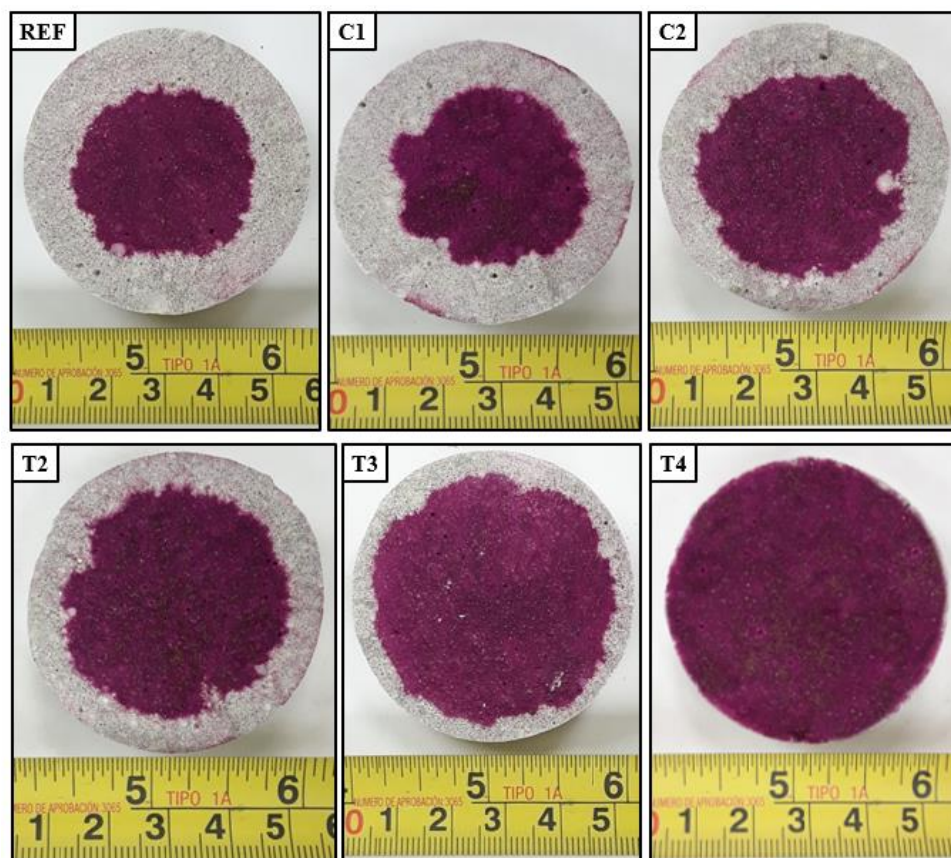


Figura 4.8 Comparativa del avance de carbonatación evidenciado en los especímenes C1, C2, T2, T3 y T4.

En general, se observó una reducción en el avance de carbonatación en las especímenes C2, T2, T3 y T4 con respecto a la REF (véase figura 4.8). Sin embargo, en comparación los productos comerciales C1 y C2, los especímenes tratados con el T4 presentan un mejor comportamiento ante el avance de la carbonatación, seguido por aquellos tratados con el T3. No obstante, el espécimen donde se aplicó solo la NF, es decir el T2, no logra una reducción similar de la carbonatación. Así mismo, los tratamientos C2 y T2, ambos productos hidrofóbicos,

presentan una reducción en el avance en la carbonatación muy similar entre ellos alrededor de 20 -30%.

En la tabla 4.2, se presentan las reducciones en el avance de carbonatación en presente en los especímenes C1, C2, T2, T3 y T4 con su respectiva REF.

Tabla 4.2 Promedios de las profundidades de carbonatación obtenidas en los especímenes C1, C2, T2, T3 y T4.

ID	PROFUNDIDAD DE CARBONATACIÓN (mm)	% DE REDUCCIÓN
REF	10.02	-
C1	11.21	-
C2	8.12	20
T2	7.35	27
T3	4.82	51
T4	0.47	95

Se observó una reducción mayor en los morteros tratados con T4, logrando hasta una reducción del 95% en la profundidad de carbonatación con respecto a la REF. Por otra parte, se observa que los especímenes T3 presenta una reducción del 51%, un 27% para los T2 y un 20% para los C2. Así mismo, para el caso de los especímenes C1, este no logró reducir el avance de carbonatación dejando vulnerable a la matriz cementante ante la penetración de agentes agresivos como era de esperarse. Por otra parte, los resultados derivados de la carbonatación concuerdan con los obtenidos por resistividad eléctrica, donde se infería que las muestras T1 y T4, presentaron una mayor resistividad, por ende, presentarían una reducción en la penetración de agentes externos debido a la reducción de las interconexiones de los poros a diferencia de los C1, C2, T2 y T3, como se comprueba en los resultados de carbonatación.

4.2.3 Efecto en la difusión de cloruros.

En esta sección, se presentan los resultados de las concentraciones de cloruros por zonas (Z1, Z2 y Z3) para los diversos tratamientos REF, C1, C2, T1, T2, T3 y T4 obtenidos mediante el seguimiento de la norma ASTM C 1556, mismos que son expresados en porcentaje por peso de cemento. Cabe destacar, que la concentración representa el promedio del contenido encontrado en cada zona.

En la figura 4.9, se muestran las concentraciones derivadas de los especímenes T1 y T2 con su respectiva REF, esto con el objetivo de evaluar el desempeño de las NS y NF.

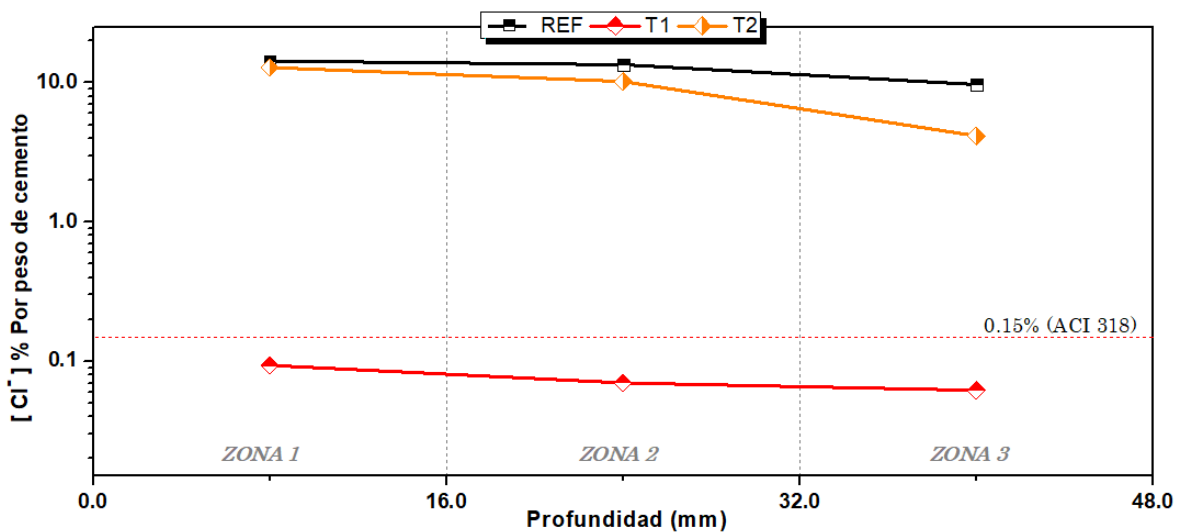


Figura 4.9 Contenido de cloruros de especímenes T1 y T2 con su respectiva REF.

Se observó una reducción alrededor del 90% para los especímenes T1, en donde se utilizó NS en la solución de curado, logrando con ello que la concentración de cloruros se mantenga por debajo del umbral crítico aceptado para ECR establecido por el comité del ACI 318 [22]. A diferencia de los especímenes con T1, los T2 logran una reducción de la concentración de cloruros en un 10% en la Z1, un 20% en la Z2 y hasta un 50% en la Z3 con respecto a la REF.

En la figura 4.10, se presentan los resultados de la comparativa de los tratamientos hidrofóbicos comerciales C1 y C2 con respecto a la REF. Así mismo, la comparativa del tratamiento T2 desarrollado para esta investigación.

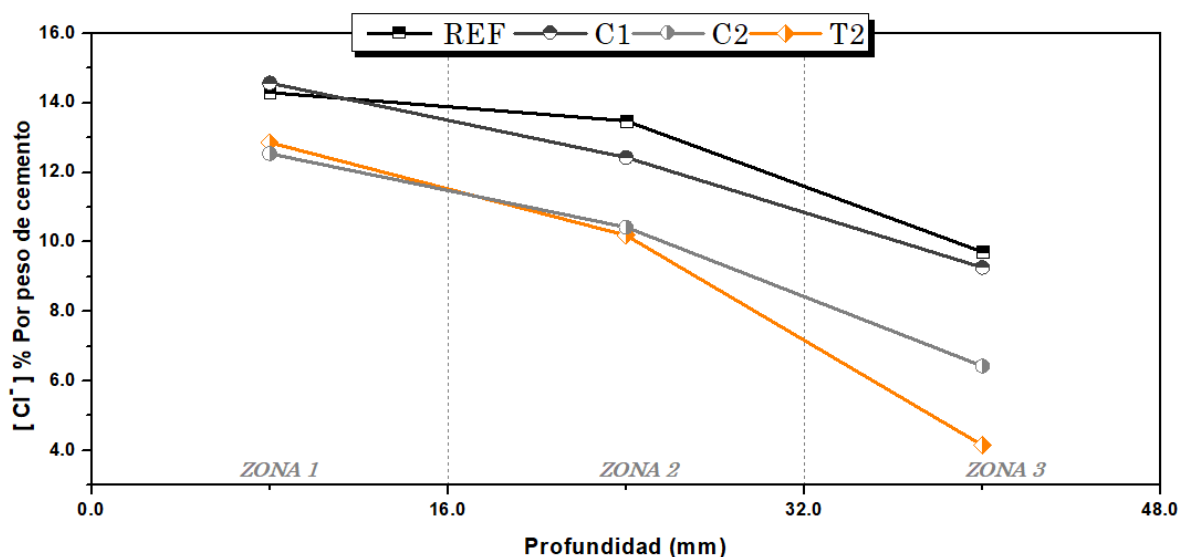


Figura 4.10 Comparativa del contenido de cloruros en los diversos tratamientos hidrofóbicos.

Como se observa en la figura 4.10, la concentración de cloruros disminuye con respecto a la zona para los diversos especímenes como era de esperarse. Sin embargo, se puede apreciar una que la mayor reducción (alrededor de un 20% con respecto a la REF) en especímenes C2 y T2. Así mismo, se observó una reducción significativa en la Z3 de los especímenes T2 alrededor de un 50% y un 30% para las C2.

Por lo anterior, se decidió evaluar el desempeño de los tratamientos mixtos (T3 y T4) en los especímenes de mortero, dado a que, de acuerdo con los resultados obtenidos en resistividad eléctrica y carbonatación, estos podrían ser una opción

para la reducción de las interconexiones de los poros, por ende, generar un efecto barrera ante la penetración de los cloruros.

En la figura 4.11, se presenta la comparativa de los resultados obtenidos a partir de los tratamientos diseñados para llevar a cabo esta investigación T1, T2, T3 y T4, así como su respectiva REF.

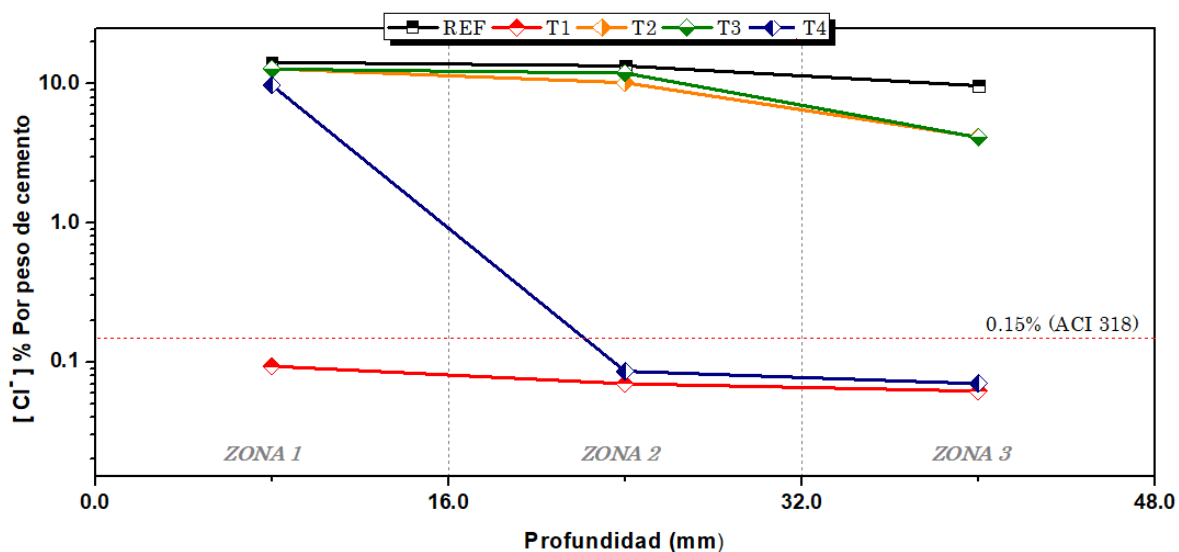


Figura 4.11 Contenido de cloruros de especímenes T1, T2, T3 y T4 con su respectiva REF.

Los resultados demuestran una reducción de la concentración de cloruros que evidencia una disminución de la porosidad interconectada, lo que concuerda con los resultados de resistividad eléctrica y carbonatación presentados anteriormente [5,32]. Sin embargo, este efecto se presenta principalmente en los especímenes T1 y T4 logrando reducciones superiores al 90% para las Z2 y Z3. Por su parte, en la Z1 se presenta un comportamiento singular en los especímenes con tratamiento T4, los cuales presentan una concentración superior, esto debido a la afinidad del siloxano utilizado el cual al estar en contacto con los iones Cl^- , modifica la cadena formando enlaces correspondientes a los grupos Si-O-Cl [31,32,90,147]. Por otra parte, para comparar los resultados obtenidos por T1 y T4, es necesario evaluar el

espécimen en diferentes profundidades. Lo anterior, es debido a las diferencia que existe entre los especímenes T1 con respecto a los especímenes T4, donde dichos especímenes solo tuvieron solo 72 horas para que las NS presentaran interacción con la matriz cementante, posterior a esto, se aplicó el tratamiento con NF, el cual evita el ingreso de humedad hacia el interior, retardando así la reacción entre la NS y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la Z1. Existen publicaciones, donde establecen que la aplicación de estos tipos de tratamientos, favorecen en gran medida a la reducción de la concentración de iones Cl^- en los materiales base cemento [16,98,172].

4.2.4 Efecto sobre la sortividad.

En la Tabla 4.3, se muestran los valores promedio obtenidos de las tasas de absorción inicial y secundaria ($\text{mm/s}^{1/2}$) para los diferentes tratamientos superficiales REF, C1, C2, T1, T2, T3 y T4.

Tabla 4.3 Tasas promedio de absorción inicial y secundaria.

Tasa de absorción, $\text{mm/s}^{1/2}$		
ID	Inicial	Secundaria
REF	5.9×10^{-2}	1.0×10^{-4}
C1	7.4×10^{-4}	2.0×10^{-4}
C2	3.5×10^{-4}	1.0×10^{-4}
T1	3.9×10^{-3}	3.0×10^{-4}
T2	3.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}
T3	8.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}
T4	2.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}

En general, los resultados presentan una reducción de hasta dos órdenes de magnitud en la tasa de absorción inicial efectiva con respecto a la REF, independientemente del tipo de tratamiento como se presenta en la tabla 4.3. Por otra parte, los especímenes T1 reducen su absorción inicial en un orden ($3.9 \times 10^{-3} \text{ mm/s}^{1/2}$). De acuerdo con lo especificado en la normas ASTM C 1585 y NMX-C-504-

ONNCCE, donde se establece una tasa de absorción menor a $5.0 \times 10^{-2} \text{ mm/s}^{1/2}$ se considera como el valor de absorción máximo que debe presentar una ECR, dado que la sortividad es el parámetro empleado para la evaluación de la calidad del concreto y su resistencia a la penetración de fluidos [41]. Por lo tanto, estos resultados indican que los tratamientos son favorables para el desarrollo de ECR más durables debido a la reducción de las interconexiones de los poros para el caso donde se empleó las NS y efecto hidrofóbico donde se utilizó las NF [26,32].

4.2.5 Evaluación de las propiedades hidrofóbicas.

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos de la evaluación de las propiedades hidrofóbicas en la superficie de los especímenes con y sin tratamiento.

En la figura 4.12, se presentan los resultados obtenidos del ángulo de contacto de los especímenes REF, C1, C2, T2, T3 y T4 expuestos en diversos medios de envejecimiento durante 365 días para ambientes naturales y 21 días para ambiente acelerado. Para ello, las superficies de los especímenes de mortero para cada tratamiento fueron sometidas a exposición, y cada grupo recibió la siguiente nomenclatura: para el grupo expuesto en una cámara Q-SUN XE-1 Xenón test chamber se le denominó “B”, para aquellos expuestos en ambiente urbano/industrial (Nuevo León) se denominaron como “C” y el grupo expuesto en un ambiente marino (Veracruz) recibió la denominación de “D”. Finalmente, un grupo de especímenes de cada tratamiento permaneció sin exposición y se les asignó la letra “A”. Cabe destacar que las superficies de los especímenes sin tratamiento o REF fueron colocadas en la figura a partir de una línea punteada alrededor de $24^\circ \pm 8.1^\circ$. También se agregan en la figura las zonas que delimitan la obtención de una superficie hidrofílica, hidrofóbica y superhidrofóbica, como establecido en la literatura [32–35].

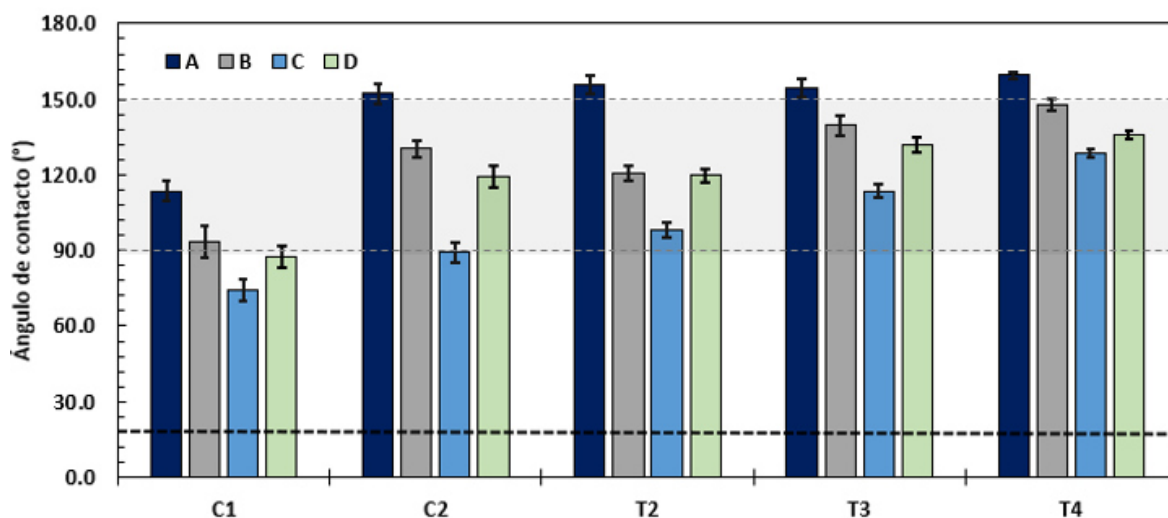


Figura 4.12 Determinación del ángulo de contacto en muestras con tratamiento hidrofóbico.

En general, los resultados demuestran la obtención de un material superhidrofóbico inmediatamente después de la aplicación de los tratamientos (véase grupo A), con excepción del C1 que solo se logra una superficie hidrofóbica. Sin embargo, al exponer los especímenes en diversos medios (véase figura 4.12), la propiedad se ve afectada reduciendo la propiedad de superhidrofóbica ($\theta \geq 150^\circ$) a hidrofóbica ($90^\circ \geq \theta < 150^\circ$), esto debido a la degradación de los tratamientos (véase grupo B), donde sus ángulos de contacto se redujeron un 18% para C1-B, 15% para C2-B, 23% para T2-B, 10% para T3-B y por último un 7% para T4-B con respecto a las mediciones del grupo A. Así mismo, los ángulos de contacto varían según su medio de exposición, por ejemplo, veamos el caso de los especímenes que fueron expuestos en las condiciones del grupo C y D con respecto a las del grupo A. Para ellos, el cambio fue más notorio debido a que sus reducciones del ángulo de contacto varían desde 20 – 40%, es decir a diferencia de las exposiciones en los grupos B, el espécimen C2-C es quien presenta el mayor grado de reducción equivalente a un 41%, seguido por el T2-C con un 37% y C1-C con 35%, demostrando un mejor comportamiento los especímenes T3-C y T4-C con una reducción del 19 - 27%, mientras tanto, los especímenes expuestos en el grupo D,

en general solo presentaron una reducción entre el 15 - 20%, presentando un comportamiento más estable a ese medio. Cabe destacar, que el grupo de exposición que mayor porcentaje de reducción del ángulo de contacto fue el grupo C, correspondiente a la exposición urbano/industrial. Dicho comportamiento, se atribuye al alto contenido de partículas orgánicas volátiles [173,174].

En la figura 4.13, se presentan los resultados del ángulo de contacto en la superficie de las T4, dado a que este tratamiento presentó un mejor comportamiento. Así mismo, se presentan las imágenes obtenidas de la gota de agua para cada tipo de exposición.

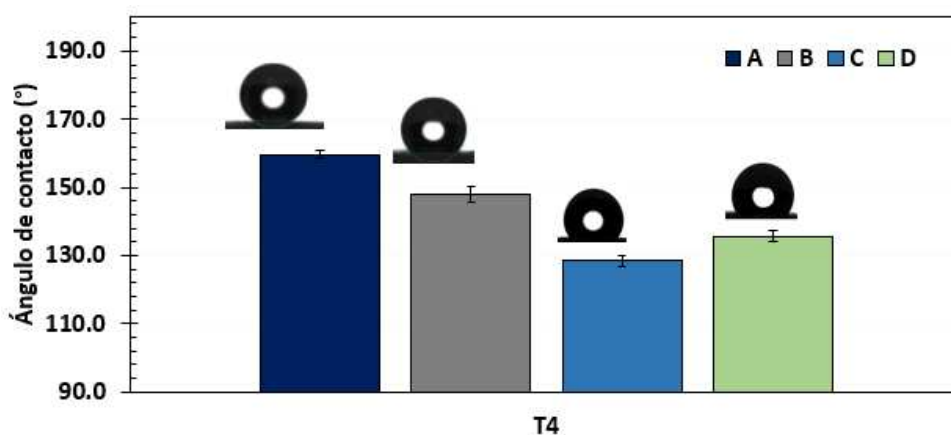


Figura 4.13 Determinación del ángulo de contacto en T4.

En comparación con las superficies de REF, C1, C2, T1, T2 y T3, la T4 presenta una reducción menor con respecto a la superficie sin exposición, la cual va desde un 20% hasta 7% de reducción, mostrando ángulos de contacto que van $160^{\circ} \pm 1.2^{\circ}$ para las que no fueron expuestas a degradación, $148^{\circ} \pm 2.3^{\circ}$ expuestas en cámaras de intemperismo acelerado, $129^{\circ} \pm 1.5^{\circ}$ para ambientes urbano/industrial y $136^{\circ} \pm 1.6^{\circ}$ para un medio costero/marino. Por otra parte, se observó uniformidad en la superficie T3 y T4 con respecto al tratamiento, dado a que los ángulos de contacto no presentaron diferencias superiores a 2° con respecto a los productos comerciales C1 y C2 que presentaron hasta 6° de variación.

En la figura 4.14 y 4.15, se presenta la degradación de las superficies no tratadas REF y con tratamientos C1, C2, SX90% (solo siloxano), T2, T3 y T4 que fueron expuestas en ambientes urbano/industrial y marino durante un periodo de 6 meses.



Figura 4.14 Efecto de degradación de la superficie en exposición durante 6 meses en ambiente urbano/industrial (Nuevo León).

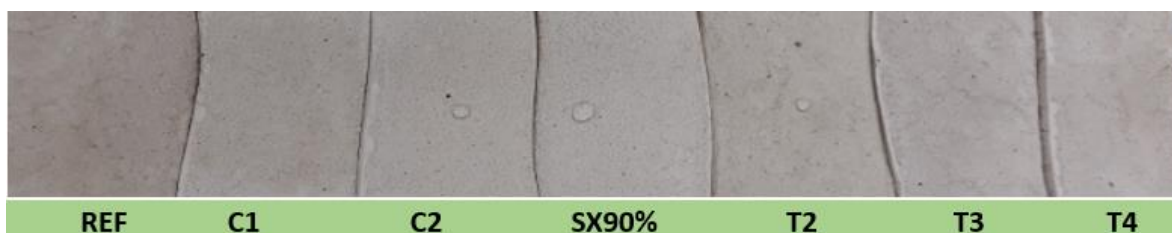


Figura 4.15 Efecto de degradación de la superficie en exposición durante 6 meses en ambiente marino (Boca del Río, Veracruz).

A partir de una observación visual y determinación del ángulo de contacto, es posible comparar los efectos de los tratamientos, donde es posible constatar una mayor degradación en el efecto de la hidrofobicidad en superficies que fueron expuestas en un ambiente urbano/industrial (véase figura 4.14) con respecto a las superficies que fueron expuestas en un ambiente marino (véase figura 4.15). Por otra parte, podemos atribuir que el efecto que desfavoreció al tratamiento hidrofóbico independientemente del medio de exposición, fue la interacción que se brinda entre el tratamiento hidrofóbico y las partículas orgánicas presentes en la atmosfera debido a los procesos industriales, lo que conlleva a la debilitación y pérdida de los grupos funcionales y por ende la propiedad hidrofóbica [93,173,174]. Por otra parte, se observó en la figura 4.12 un mejor efecto en las superficies T4

seguido por la T3, superficies donde se colocó ambas nanopartículas, es decir NS y NF ya sea combinada o bien en dos etapas.

En general, de acuerdo con los tratamientos y los índices de durabilidad obtenidos en la sección 4.3, podemos identificar que en los tratamientos donde se utilizó T1, T3 y T4, se empleó las NS, lo que favorece al bloqueo de poros, y conlleva a una posible reacción entre el material cementante y la NS [5,9,21,175]. Posteriormente, es posible que las NF no lograron penetrar más de 16 mm y éstas solo protegen la superficie del material cementante, por lo que indirectamente, favorece al efecto protector, debido a que las NS reaccionan y evitan que las NF continúen hidrolizándose, prolongando así su tiempo de vida útil en comparación con otros tratamientos como C1, C2 o T2 donde solo se empleó NF. En la mayoría de los casos, las publicaciones solo llegan a comprobar la obtención del producto y el efecto hidrofóbico generado casi instantáneamente, más no el comportamiento o la permanencia de dicho efecto cuando son sometidos en los diversos ambientes de servicio [67,69,144,176].

En la figura 4.16, se presenta la evaluación del T2 en una superficie de concreto con presencia de microorganismos (tipo microalgas, comúnmente conocidas como hongos) desarrollados debido a la exposición constante a la humedad. Para ello, el tratamiento fue aplicado en una rampa de concreto localizada en el Instituto de Ingeniería Civil de la UANL, en el estado de Nuevo León.



Figura 4.16 Efecto de degradación de la superficie con humedad constante.

Como se observa en las imágenes, el efecto superhidrofóbico generado en la superficie por la aplicación del tratamiento T2 claramente ha inhibido el crecimiento de microorganismos durante aproximadamente 16 meses, a diferencia de otros productos comerciales, este podría ser una alternativa de protección. Existen investigaciones [85,177,178] que van dirigidas hacia la prevención o mitigación de los problemas asociados con la presencia de microorganismos. La mayoría de estos problemas, se presentan con mayor frecuencia en los sistemas de alcantarillado, patrimonio de interés histórico, tejas, entre otros. Se estima que, durante los próximos 20 años, en países como Estados Unidos generarán gastos aproximados de 390 billones de USD exclusivos por problemas de degradación a causa de microorganismos en sistemas de alcantarillado [53]. Por estas razones, la aplicación del tratamiento T2, podría ser una alternativa para la mitigación de este tipo de problemas. Sin embargo, es necesario una mayor investigación para determinar el desempeño a mediano y largo plazo, las ventajas y las desventajas de éste. Por ejemplo, debido a que es un producto libre de partículas metálicas como: AgNs, Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , CuO , por mencionar algunas, que comúnmente suelen utilizarse

para este tipo de tratamientos [51,52,179–181], lo convierte en un producto relativamente más económico.

Para evaluar los comportamientos y comprobar el efecto ejercido en la microestructura de los especímenes REF, C1, C2, T1, T2, T3 y T4 se procedió a realizar una caracterización físico-química, para ello se empleó análisis por fisisorción de nitrógeno para la determinación del tipo, la forma y la distribución de poro. Así mismo, se analizó con MEB para determinar el efecto que ejercieron los diversos tratamientos en la microestructura. Por otra parte, se realizaron análisis de TGA-DTA, Raman, e FTIR para determinar el efecto que ejercen los medios de degradación en la propiedad hidrofóbica.

4.3 Caracterización físico-química en los especímenes.

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización físico – química para corroborar los fenómenos ocurridos durante la evaluación de la durabilidad. En la figura 4.17, se presentan las micrografías obtenidas por MEB en las Z1 de las muestras T1 y T2 con su respectiva REF.

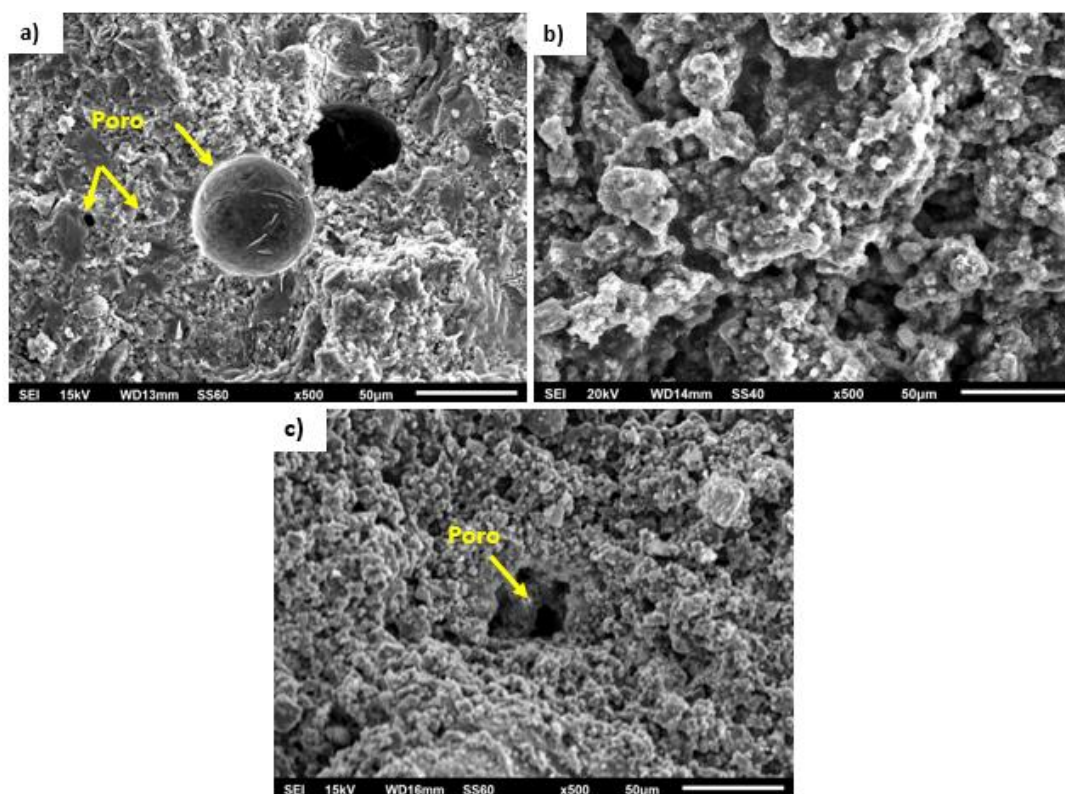


Figura 4.17 Micrografías comparativas de la superficie de las muestras a) REF, b) T1 y c) T2 a una magnificación de 500X.

Se observó a través de un barrido general, una morfología típica de un material base cemento portland, sin embargo, a diferencia de la REF (véase figura 4.17a), las muestras T1 y T2 (véase en las figuras 4.17a y 4.17b) presentan una morfología más homogénea con respecto a los poros.

En la figura 4.18, se presentan las micrografías obtenidas por MEB a una magnificación de 2000X en las Z1 de las muestras T1 y T2 con su respectiva REF.

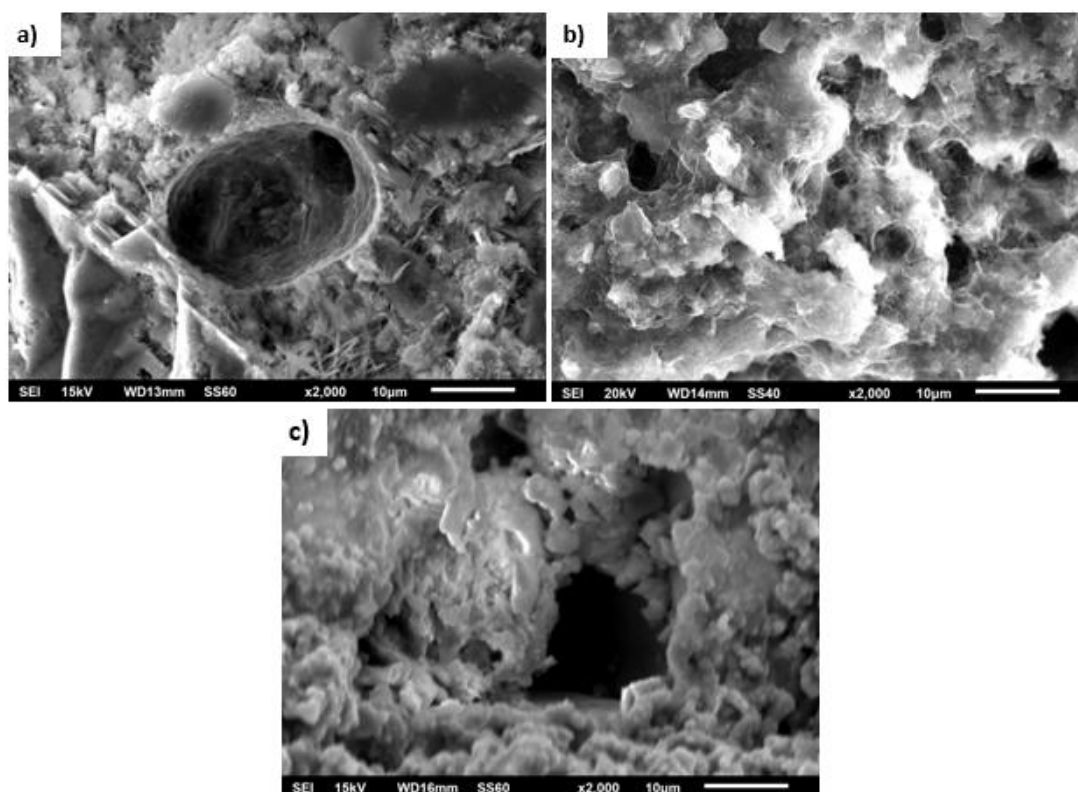


Figura 4.18 Micrografías comparativas de la superficie de las muestras a) REF, b) T1 y c) T2 a una magnificación de x2000.

A diferencia de la figura 4.17, la figura 4.18 presenta un acercamiento a x2000 en las superficies donde se observó la porosidad presente. En la muestra de REF (véase figura 4.18a), se logran apreciar los porosidad interconectada presente en la pasta, a diferencia de las T1 y T2 (véase figura 4.18b y 4.18c), donde se observó una morfología más compacta. Por otra parte, cabe señalar que el efecto barrera/reductor de poro encontrado en la T1 corresponde a lo establecido por otras investigaciones [5,9,17,23,33].

En la figura 4.19, se presentan las micrografías obtenidas por MEB a una magnificación de x500 en las Z1 de los especímenes C2 y T2, con el objetivo de realizar una comparativa con los productos comerciales hidrofóbicos existentes.

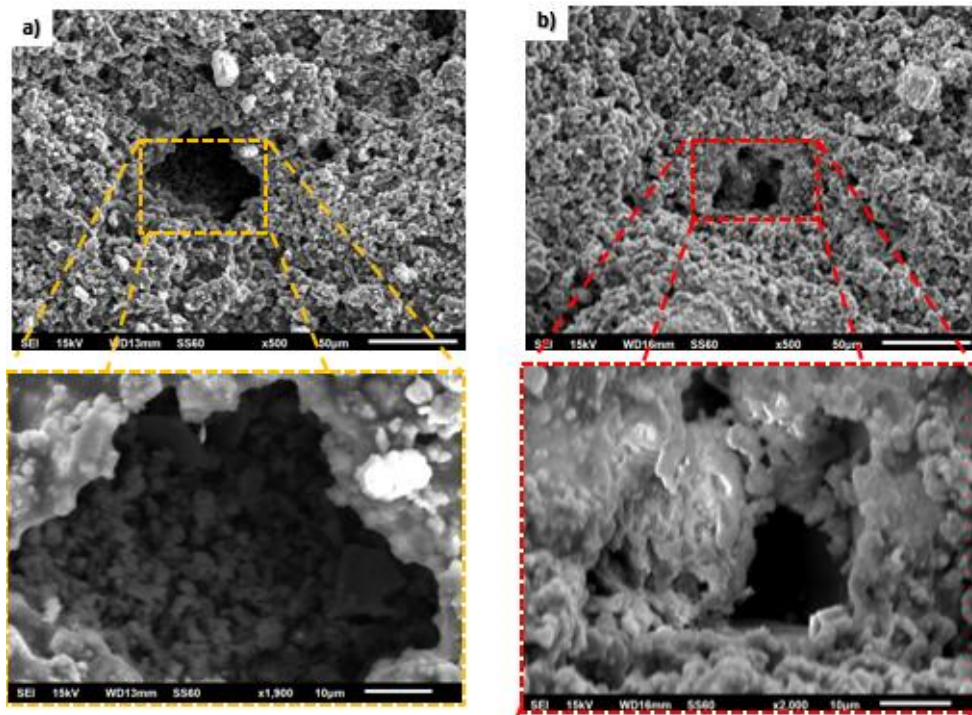


Figura 4.19 Micrografías comparativas de la superficie de las muestras a) C2 y b) T2.

Se observó una morfología similar, sin embargo, la muestra tratada con T2, presenta una obstrucción en la porosidad presente, esto podría ser representativo del efecto que generan las NS debido a que es el material base de las NF. Por lo tanto, con respecto a los resultados obtenidos de carbonatación (véase figura 4.11), podemos decir que el %Red de la carbonatación se debe principalmente a la reducción de las interconexiones de los poros, a partir de la formación de productos de hidratación secundarios.

En la figura 4.20, se presentan las micrografías obtenidas por MEB a una magnificación de x500 en las Z1 de las muestras T2, T3 y T4 para realizar la comparativa correspondiente entre las variantes de los tratamientos.

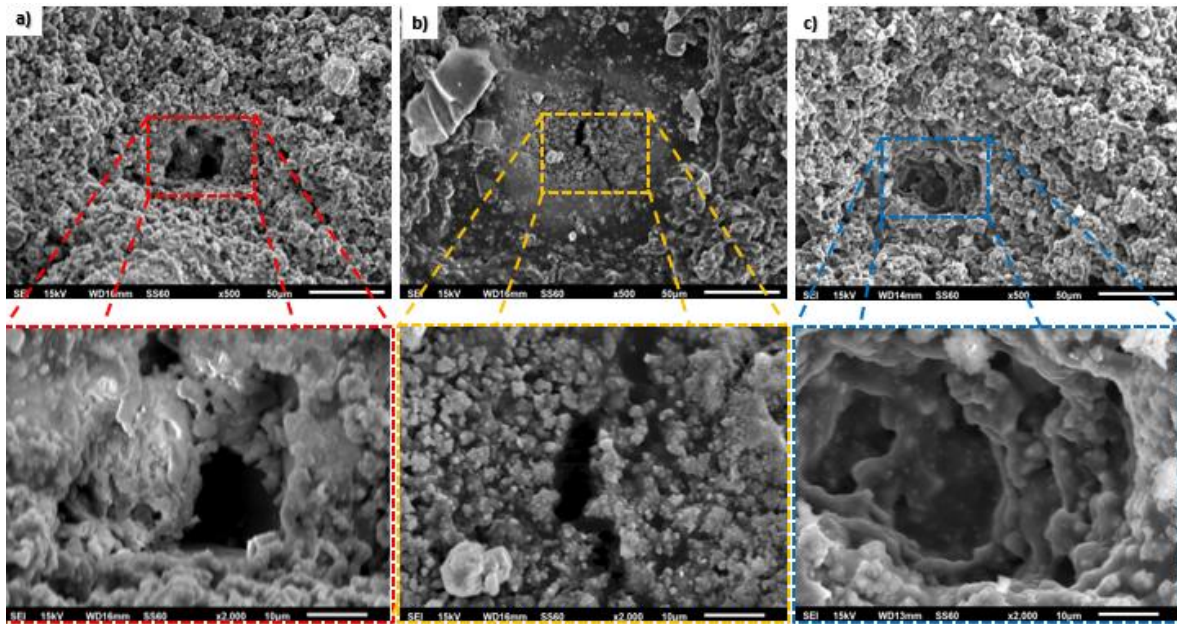


Figura 4.20 Micrografías comparativas de la superficie de las muestras a) T2, b) T3 y c) T4.

Se observó una reducción en la porosidad en los tres diferentes tratamientos (T2, T3 y T4). No obstante, las muestras T4 presentaron un efecto similar al T1 [9,17,23,30], esto debido al efecto que ejercen las NS en la matriz cementante. Así mismo, se observa una reducción en los diámetros de los poros presentes tanto para T2 como para T3, favoreciendo en el efecto protector ante la presencia de agentes externos, que permitió obtener reducciones entre un 95 – 30% para el caso del CO₂, y en un 50% para los cloruros. Además, la muestra T3 a diferencia de la T2, presenta una reducción en los diámetros de poros (véase figura 4.20b), lo anterior, se atribuye principalmente al porcentaje de NS aplicado durante el tratamiento combinado (0.1%NS+0.1%NF). En comparación con el tratamiento T4, el tratamiento T3 no presentó el mismo desempeño (véase figura 20b y 20c) a pesar

de que ambos están compuestos por el mismo porcentaje de NS y NF. Por lo que dicho comportamiento, se atribuye al efecto hidrofóbico que generan las NF al entrar en contacto con la superficie, convirtiendo la superficie de hidrofílica a hidrofóbica [100,176], lo que impide que la NS continúen con su proceso de reacción, ya que para esto, las NS deben interactuar de forma directa con Ca(OH)_2 disponible o bien con el C-S-H para la formación de sitios de nucleación según sea el caso.

Para evidenciar los resultados obtenidos por de MEB, se realizó un análisis térmico simultáneo en las muestras REF, C2, T1, T2, T3 y T4. Esto, con el objetivo de comprobar la interacción que ejercen los diversos tratamientos con la matriz cementante, y así comprobar indirectamente si el efecto bloqueo de poro se debe a reacciones secundarias.

En la figura 4.21 y 4.22, se presentan los termogramas diferenciales obtenidos de los polvos de las muestras posterior a 21 días de la aplicación del tratamiento (véase figura 4.21) y 21 días de exposición en la cámara de intemperismo acelerado (véase figura 4.22). En las figuras, se muestran las pérdidas endotérmicas correspondientes a la remoción del agua a los diferentes intervalos de temperaturas que van desde los 100 a 800°C, para las diferentes fases presentes en las muestras de mortero. La primera pérdida corresponde a los picos endotérmicos que van desde los 100 – 200°C correspondientes a la evaporación del agua presente entre las capas de los productos de hidratación o bien la humedad que presenta la muestra, dado a que estos varían según el tratamiento de preparación previo de la muestra. La segunda pérdida (a ~425°C) corresponde a la descomposición de la portlandita producida durante el proceso de hidratación del cemento dejando como producto el CaO y por último a 750 - 800°C la descarbonatación de la muestra [182,183].

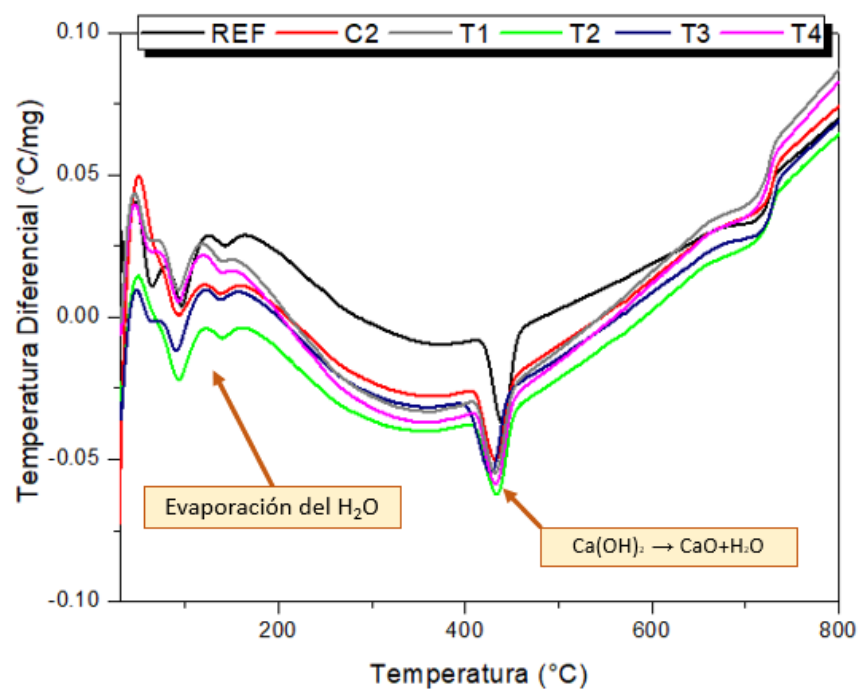


Figura 4.21 Termograma diferencial de la superficies con y sin tratamiento sin exposición.

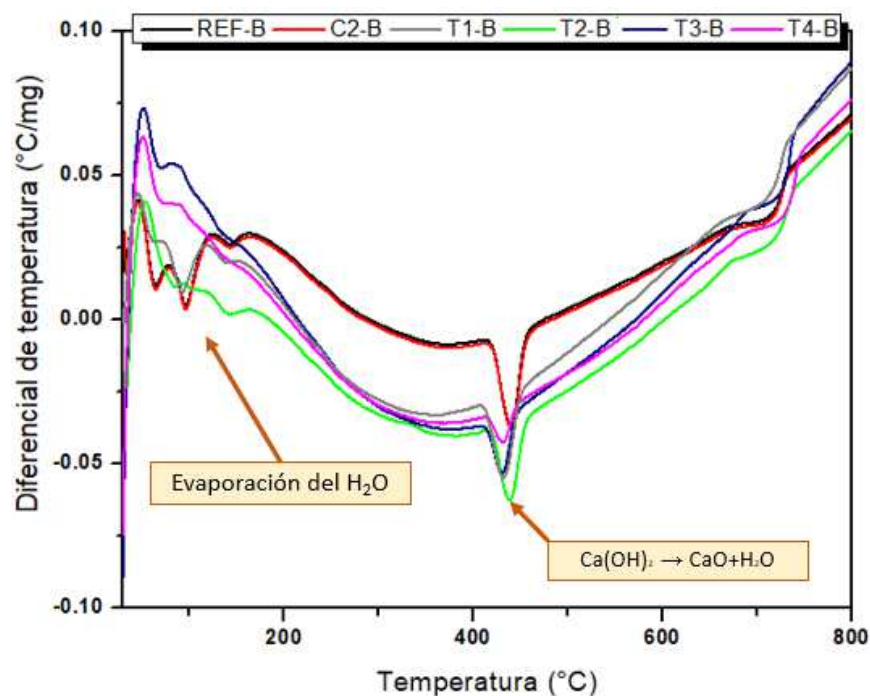


Figura 4.22 Termograma diferencial de la superficies con y sin tratamiento posterior a 500 h de exposición.

En la figuras 4.23 y 4.24, se presentan los termogramas de los polvos obtenidos de las muestras de mortero con y sin tratamiento posterior a los 21 días de la aplicación (véase figura 4.23) y 21 días de exposición en la cámara de intemperismo acelerado (véase figura 4.24).

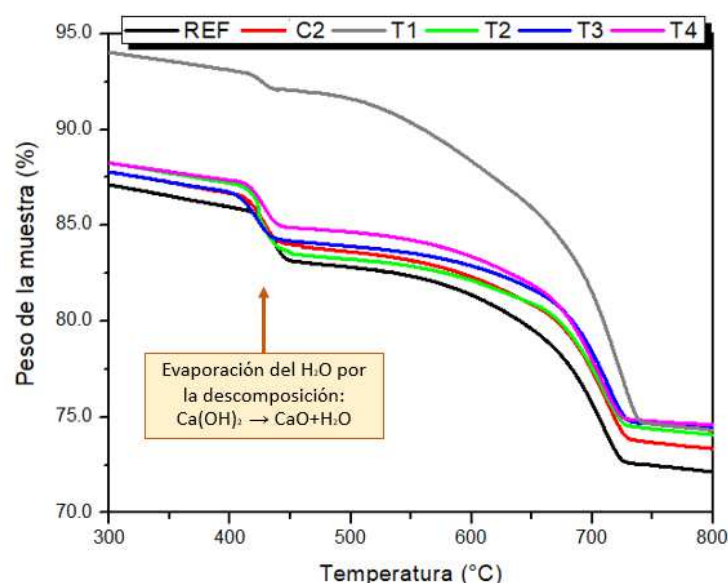


Figura 4.23 Termograma de la superficies con y sin tratamiento sin exposición.

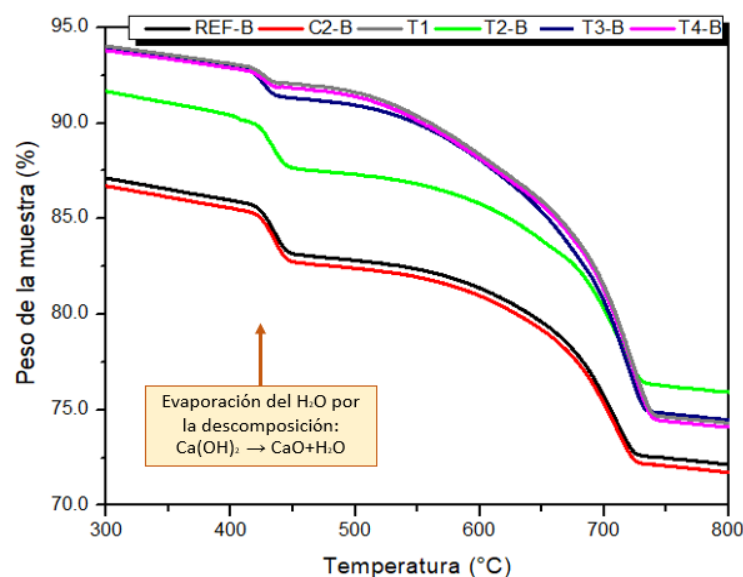


Figura 4.24 Termograma de superficies con y sin tratamiento posterior a 500 h de exposición.

En general, se observó una pérdida en el intervalo de 100°C a 200°C, se presentan dos señales asignadas a la eliminación de agua. Lo que hace suponer que los productos presentes en ese nivel son los geles de C-S-H, debido a la detección del agua absorbida en la muestra, con una pérdida de peso de 2.1 al 3.3%. En el caso de la etringita ésta se encuentra en deshidratación en el intervalo 120-130°C. El yeso sin reaccionar se identifica por un pico endotérmico, en 140-170°C y para los monosulfoaluminato (MSA), de 180-200°C. En el caso de la portlandita, se pudo encontrar en el intervalo de 420- 550°C, indicando la descomposición del Ca(OH)_2 , por ende, un pérdida de portlandita del 3.3 al 2.0%. A demás, a partir de los 500°C se pudo observar la deshidratación completa de la muestra y posteriormente, el inicio de la descarbonatación total. Sin embargo, este análisis se realizó con el objetivo de evidenciar la posible reacción generada entre la NS y el Ca(OH)_2 , por lo que se calcularon los porcentajes de portlandita presentes en cada muestra.

En la figura 4.25, se presentan los resultados obtenidos del porcentaje de portlandita presente en las muestras, donde las muestras A: solo fueron tratadas y almacenadas y B: expuestas por 500h en cámara Q-SUN XE-1 Xenón.

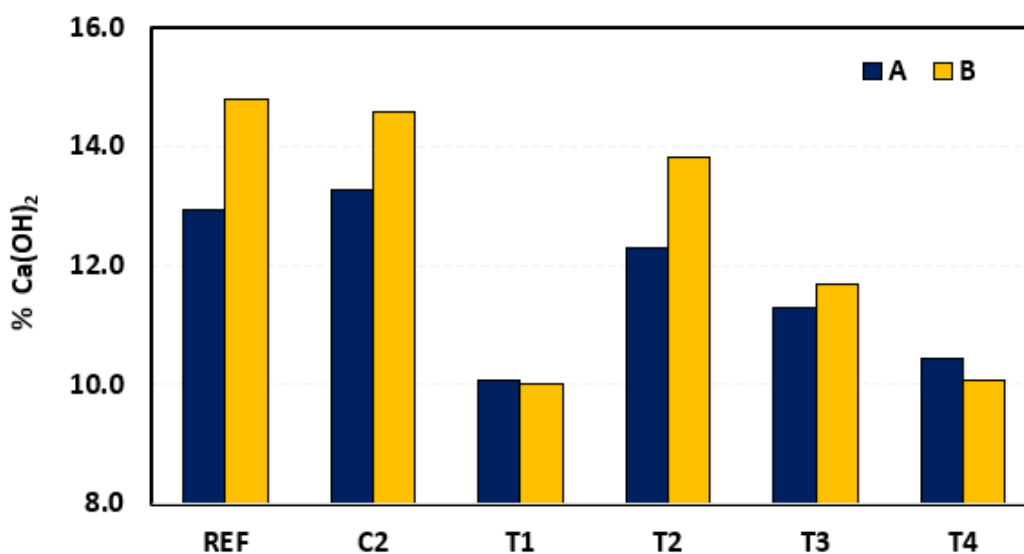


Figura 4.25 Porcentaje de portlandita presente en las muestras con y sin tratamiento.

Se observó la presencia de portlandita en las muestras sin o con tratamiento como era de esperarse, a medida que el tiempo de hidratación pasa, la formación de Ca(OH)_2 incrementa (véase figura 4.25) [183].

Se observa una pequeña reducción del 32% para T1-B, 21% para T3-B y 31% para T4-B con respecto a la REF-B. Esta reducción se atribuye principalmente a la interacción de la NS con Ca(OH)_2 lo que favorece la formación de productos de hidratación secundarios, o bien, contribuyen a la densificación de la estructura del gel de C-S-H [57,89,184]. En comparación entre ellas, es decir las muestras expuestas en condiciones “A y B”, se observó ligero incremento del $\%\text{Ca(OH)}_2$, de un 14.5% para C2, 12.3% para T2, y finalmente un 3.4% para T3, a diferencia de las muestras T1 que redujo el $\%\text{Ca(OH)}_2$ en un 0.5%, y T4 logro una reducción del 3.5%, por lo que se puede deducir a pesar de los tratamientos hidrofóbicos, el $\%\text{Ca(OH)}_2$ se incrementa a medida que pasa el tiempo, por otro lado, podemos corroborar, que los tratamientos donde se involucra la NS presentan reducciones en los $\%\text{Ca(OH)}_2$ (véase figura 4.25). Por otra parte, comprobando el efecto que ejercen las NS y NF en la microestructura, se procedió a evaluar la modificación microestructural a partir de la técnica de fisisorción de nitrógeno, donde pudimos identificar el tamaño, tipo y forma de poro.

En la tabla 4.4, se presentan los resultados obtenidos de los análisis de fisisorción de nitrógeno de la Z1 de las muestras con y sin tratamiento.

Tabla 4.4 Área superficial y distribución del diámetro de poro en las muestras con y sin tratamiento.

Muestra	Áreas BET (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)
REF	58.1	2.2	0.039
C2	36.4	1.9	0.034
T1	5.4	14.2	0.175
T2	34.3	1.7	0.027
T3	18.3	4.8	0.052
T4	7.8	14.3	0.168

En relación con los resultados, se observó una reducción en el área específica a medida que el diámetro y volumen de poro incrementa en las muestras conforme el tipo de tratamiento empleado (véase tabla 4.4). Cabe destacar, que las muestras T1 y T4, presentan un comportamiento similar, esto es debido a la aplicación del tratamiento con NS y posterior NF para la T4, donde se presenta una reducción significativa en el área superficial del 94.6% (5.4 m²/g) para T1 y 86.5% (7.8 m²/g) para T4. No obstante, estos dos tratamientos presentan un diámetro de poro de 14.2 ± 2 nm, donde dicho diámetro se debe al bloqueo de los microporos (<2 nm), y los mesoporos pequeños capilares de gel (2 – 10 nm), dejando al descubierto los poros capilares medianos (10 – 50 nm) y macroporos mejor conocidos como capilares grandes o vacíos por aire incluido (>50 nm). Por otra parte, los tratamientos hidrofóbicos C2, T2 y T3, solo favorecen en la reducción del 37.3% (36.4 m²/g) para C2, 40.9% (34.3 m²/g) para T2 y finalmente un 68.5% (68.5 m²/g) para T3, lo anterior debido a la modificación de la microestructura, presentando una mayor reducción en las muestras donde se involucra la NS, reduciendo así la distribución de los poros y por ende modificando la permeabilidad de las muestras.

En la figura 4.26, se presenta la distribución del diámetro de poro obtenidas por la técnica de fisisorción de nitrógeno en la Z1 de las muestras REF, C2, T1, T2, T3 y T4.

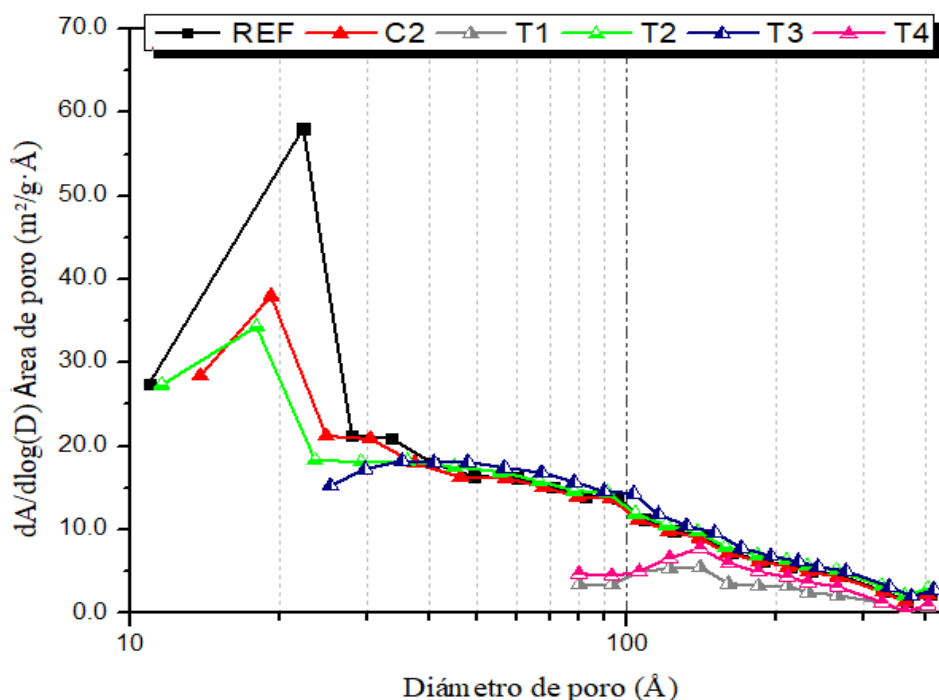


Figura 4.26 Distribución de tamaño de poro en la Z1 de las muestras con y sin tratamiento.

De acuerdo con los parámetros establecidos por la IUPAC, se constata una porosidad en el intervalo de 10 – 400 \AA (1.0 a 40 nm), con un comportamiento bimodal; destacando la zona de los microporos (<2 nm) para las muestras de REF, C2 y T3, mesoporos o poros capilares pequeños de gel (2 - 50 nm) para las muestras de T1, T2 y T3. En las muestras T1 y T4 hay una considerable reducción de la adsorción de nitrógeno, en un 95% y 92% para las T4 respectivamente, con respecto a las muestras REF. Esto puede explicarse debido a la interacción de las NS durante las reacciones de hidratación que favorece el bloqueo de las interconexiones de los poros accesibles y poros de gel, y por consiguiente, disminuye la permeabilidad en los poros capilares pequeños [90,116].

La figura 2.27 muestra los isothermas de adsorción de nitrógeno en las muestras de REF, C2, T1, T2, T3 y T4, donde se observa la presencia de isothermas de tipo II y IV (de acuerdo con la IUPAC) referidas a las características de los materiales mesoporosos y macroporosos de tipo de cuello de botella o irregulares.

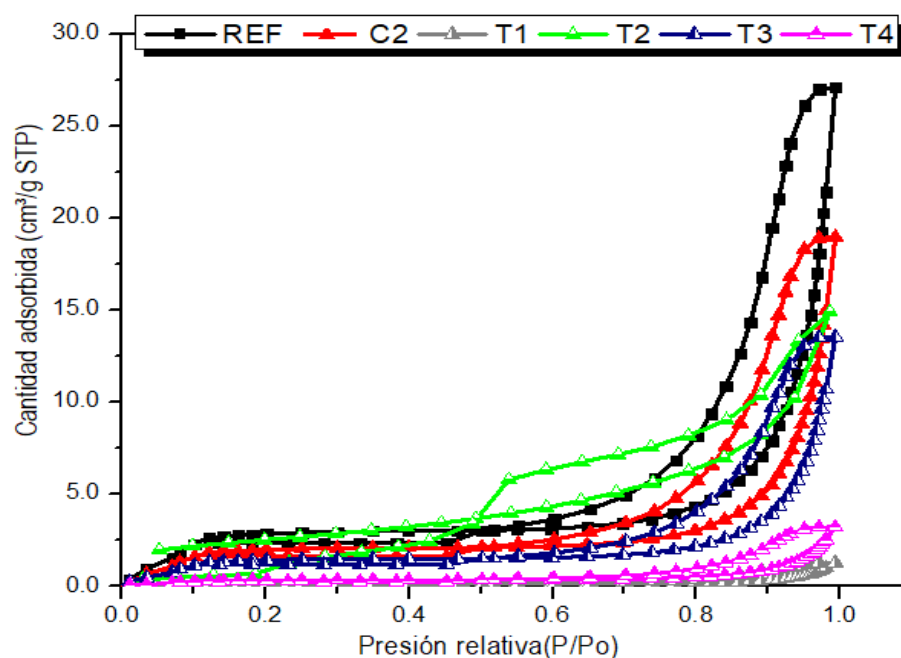


Figura 4.27 Isothermas de absorción en la Z1 de morteros con y sin tratamiento.

Los resultados demuestran una reducción alrededor del 90% para las muestras T1 y T4, seguido por un 50% para T2 y T3, y finalmente un 40% para C2 con respecto a la REF. Los tratamientos que mejor efecto presentan son aquellos en donde se involucra la NS, que debido a su alta reactividad por el tamaño promedio de partícula que es de 20 - 30 nm, como se ha presentado en publicaciones previas [9,185], favorece el desarrollo de reacciones secundarias. Por lo tanto, estos resultados comprueban que los diversos tratamientos presentan efectos benéficos para las matrices base cemento portland.

De acuerdo con los resultados presentados hasta aquí, podemos decir que el uso de los tratamientos superficiales que contengan NS y NF sería una opción para reestablecer o incrementar la durabilidad a partir de la adición de propiedades multifuncionales que favorezcan el desarrollo de propiedades hidrofóbicas, inhibición de crecimiento de microorganismos, efecto barrera ante la presencia de agentes externos. Dichos tratamientos son capaces de interactuar con la matriz cementante logrando reducir las interconexiones de los poros tipo IV, con una histéresis tipo H2, lo que hace referencia a la formación de los poros típicos en una matriz base cemento portland. No obstante, las técnicas de caracterización empleadas hasta el momento solo comprueban el efecto que ejercen los tratamientos en las matrices cementantes, sin tomar en cuenta el desempeño a corto o mediano plazo del tratamiento. Debido a esto, se procedió a llevar a cabo algunos análisis de Raman y FTIR en muestras sometidas a intemperismo acelerado.

En la figuras 4.28 y 4.29, se presentan los espectros de RAMAN obtenidos de las muestras con y sin tratamiento. Al igual que los análisis termogravimétricos y diferencial, las muestras se analizaron posterior a 21 días de la aplicación del tratamiento (véase figura 4.28) y al término de 21 días de exposición en la cámara de intemperismo acelerado “B” (véase figura 4.29).

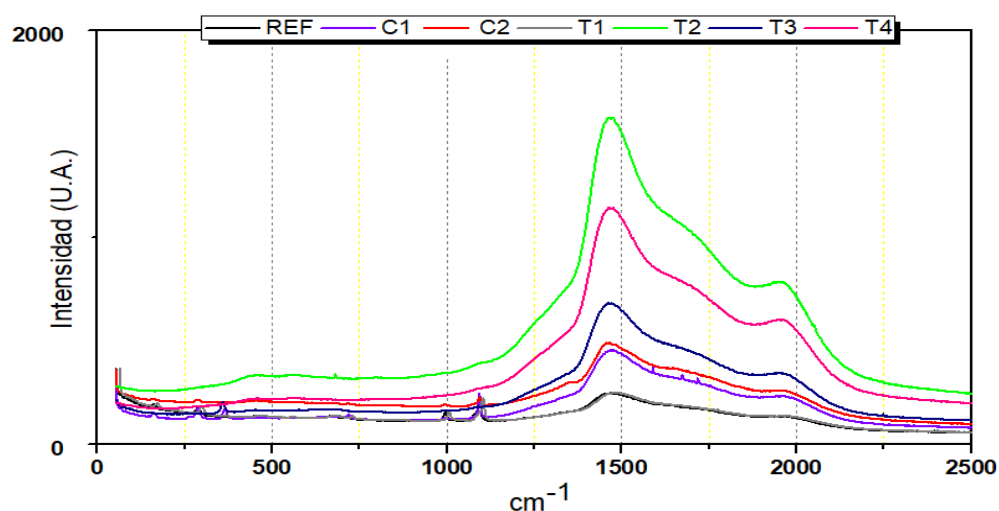


Figura 4.28 Espectro de raman en muestras sin exposición, con y sin tratamiento.

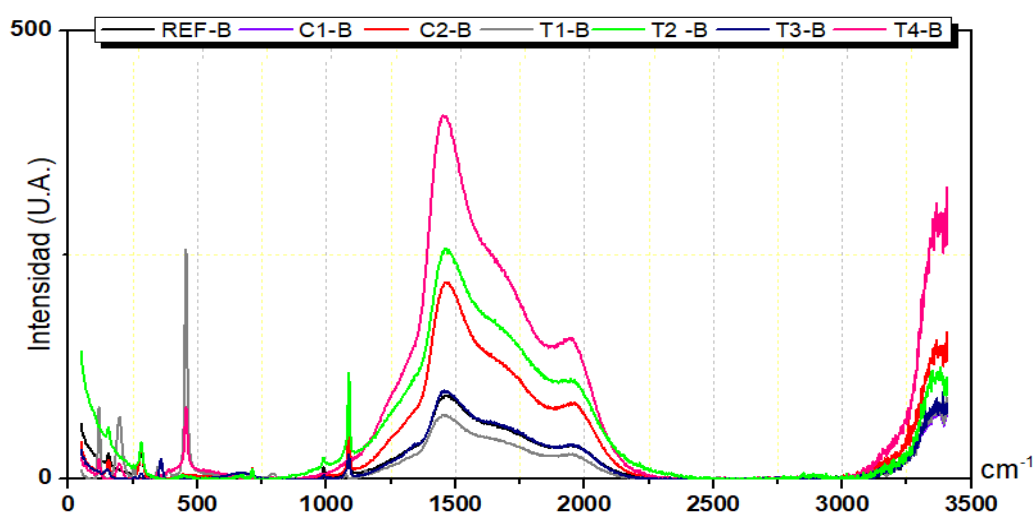


Figura 4.29 Espectro de raman en muestras después de 21 días de exposición con y sin tratamiento.

Los espectros de Raman evidencian una reducción en las bandas de absorción en los intervalos de 1000 a 2500 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de los grupos C-O y C-H. Existen variaciones significativas en las intensidades de los grupos C-H para las muestras que fueron expuestas en intemperismo acelerado “B”, esto debido

a la ruptura o disociación de los enlaces C-H por la degradación del tratamiento hidrofóbico a partir de la exposición acelerada.

Por otra parte, en la figura 4.29, se evidencian las deformaciones de los enlaces CH_2 y CH_3 en el intervalo de frecuencia de 3050 a 3250 cm^{-1} correspondiente a los productos hidrofóbicos, a medida que los enlaces C-O se ve reducidos, los enlaces CH_3 se aprecian con mayor claridad. Sin embargo, las señales de los productos de reacción propios de la matriz cementante, se registran a partir de frecuencias inferiores a los 1100 cm^{-1} .

En la figura 4.30, se presentan los resultados obtenidos en el intervalo de $30 - 1100\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las fases de hidratación del cemento portland, para así identificar los cambios ejercidos por cada tratamiento. No obstante, cabe destacar que los grupos identificados durante este análisis solo permiten determinar el tipo de enlace presente, es decir Si-O, O-Si-O o bien Si-O-Si, además de la determinación de productos como la portlandita o etringita.

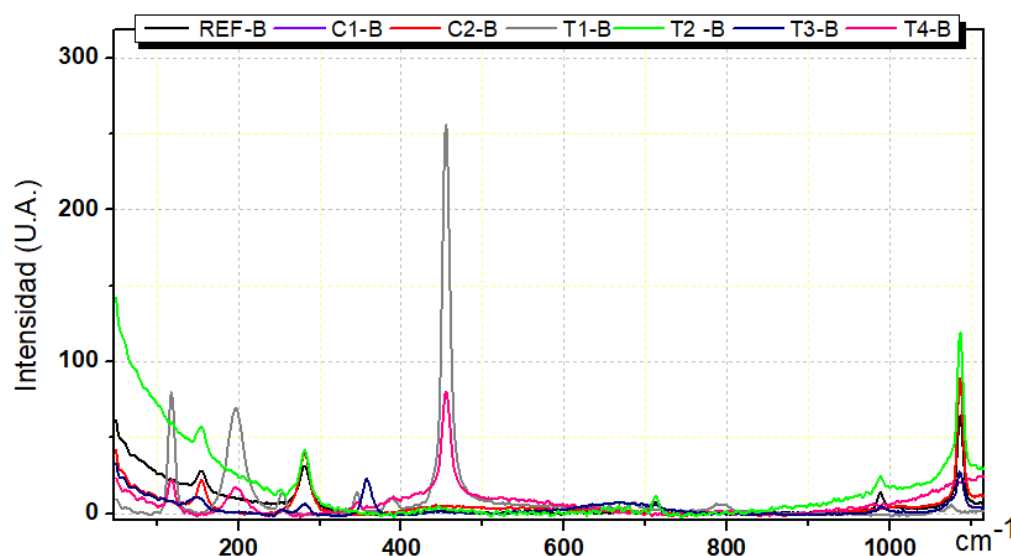


Figura 4.30 Espectro de raman de las muestras con y sin tratamiento posterior a la degradación.

En este intervalo de frecuencia, se logró identificar a los productos de hidratación (C-S-H) principal de los materiales base cemento portland tal como los geles de tobermorita ($600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$) además de grupos funcionales tales como Ca-O ($>280\text{ cm}^{-1}$), portlandita ($300 - 350\text{ cm}^{-1}$), formaciones base silicio, donde presentan deformaciones internas del Si-O ($430 - 680\text{ cm}^{-1}$), interacciones entre los enlaces Si-O-Si, Si-O-Ca, deformaciones de Ca-O ($600 - 700\text{ cm}^{-1}$), enlaces del grupo carbonato C-O-C (740 cm^{-1}), enlaces con vibraciones simétricas Si-O ($870 - 1080\text{ cm}^{-1}$) y finalmente los grupos C-O (1077 cm^{-1}) como se reporta en la literatura [113,175,186]. De acuerdo con los resultados obtenidos, se constata un ligero incremento en los productos de hidratación, principalmente para las muestras cuyos tratamientos incluyeron a las NS, es decir los T1-B, T3-B y T4-B. Por otra parte, se observó que los tratamientos hidrofóbicos T2-B, T3-B y T4-B reducen las reacciones puzolánicas secundarias generado durante la hidratación, esto a causa del propio efecto hidrofóbico, ya que aísla el ingreso de humedad a la matriz cementante, reduciendo su efectividad hasta en un 70%.

En la figura 4.31 y 4.32, se presentan los espectros de FTIR obtenidos en los intervalos de $500 - 4000\text{ cm}^{-1}$, donde se presentan las bandas de absorción características de los grupos funcionales presentes en las pastas de cemento portland, además de los grupos CH_3 y CH_2 , correspondientes a los tratamientos superficiales aplicados con y sin degradación en la cámara de intemperismo acelerado “B”.

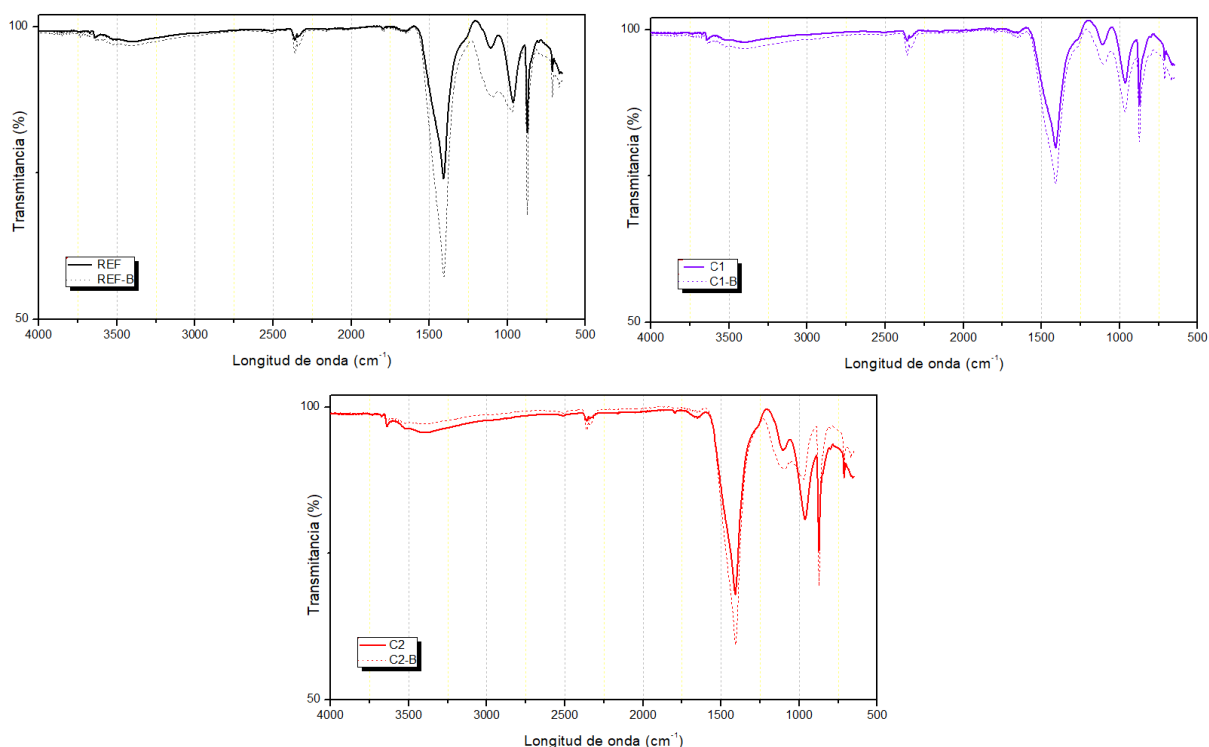


Figura 4.31 Espectros de FTIR obtenidos de la superficie de las muestras con y sin tratamiento comercial.

En comparación con la muestra de REF, se observó una reducción en las bandas de absorción de 714, 668, 872, 983, 1100, 1402 cm^{-1} , indicando una reducción en los productos de hidratación presentes en las pastas de cemento [61,187]. No obstante, las señales obtenidas a 714, 983, 1100 cm^{-1} , corresponden a los grupos característicos de Si-O-Si, Si-O-Ca, por lo que para la muestra C1-B a diferencia de la C2-B, presenta ligeros incrementos en dicha zona. Lo anterior, debido al efecto que ejerce los tratamientos hidrofóbicos según el tipo de obtención y la facilidad de frenar la hidrólisis posterior a la aplicación, dado a que la superficie hidrofóbica estará en contacto constante de la intemperie (rayos UV, partículas volátiles, humedad, cambios en temperaturas), lo que provoca un deterioro del producto y posterior a esto, permite la interacción entre el medio con la superficie, generando posibles reacciones secundarias.

A diferencia de los productos comerciales, los tratamientos combinados con NS y NF, presentan un incremento en las bandas de absorción características a los productos de hidratación (véase figura 4.32).

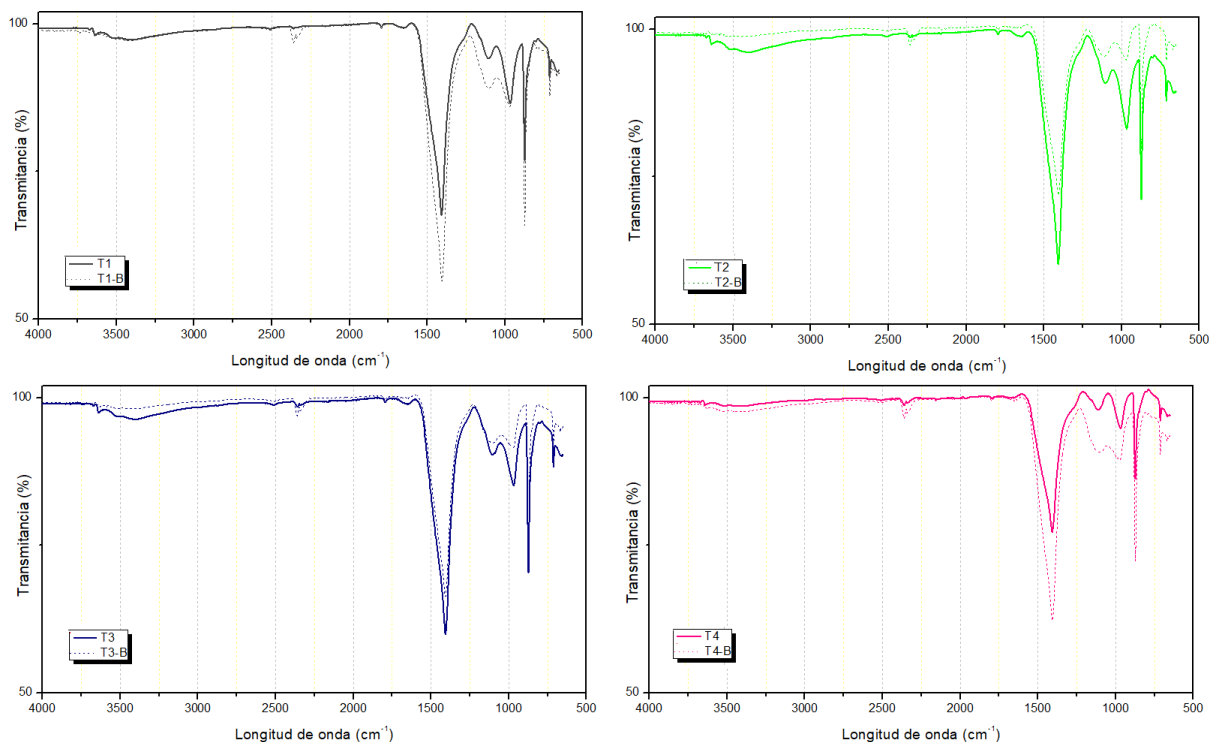


Figura 4.32 Espectros de FTIR obtenidos de la superficie de las muestras tratadas con NS y NF.

Los resultados presentan, un incremento en los picos correspondientes a las bandas de absorción 872 , 983 , 1109 cm^{-1} característicos de los productos de hidratación donde se involucra los grupos Si-O y Si-O-Si. Así mismo, se observó una ligera reducción de los picos característicos de los enlaces Ca-OH, localizados en las frecuencias de $2330 - 2355\text{ cm}^{-1}$ que es atribuido a la portlandita, además de reducciones en las frecuencias entre $3400 - 3600\text{ cm}^{-1}$ asignadas para los grupos OH⁻ o agua física o químicamente ligada (normalmente, está varía dependiendo de la preparación de la muestra). Para las muestras T2-B y T3-B, se observa un ligera pérdida en dicho intervalo, dado a que los productos hidrofóbicos, además de la reducción de los grupos Si-O, O-Si-O y Si-O-Si correspondientes a los productos de

hidratación, a diferencia de la muestras T1-B y T4-B donde se observa un ligero incremento.

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación, se evidencia la obtención de propiedades multifuncionales a partir de la introducción de NS y NF en espécimen base cemento portland a edades tempranas. Lo anterior, gracias a los movimientos de humedad que ocurren durante el curado con agua, facilitando la penetración de las NS y NF a su interior, logrando con ello la reducción de la permeabilidad a partir de la obstrucción de las interconexiones de los poros.

Por otra parte, dicho aporte, queda evidenciado a partir del incremento de la resistividad eléctrica, la disminución de la permeabilidad en un 90% (en especial para las muestras que fueron tratadas por T4, es decir en dos pasos (NS+NF)) a los cloruros y al paso de CO₂, además de ensayos microestructurales y, por ende, logrando el incremento de la durabilidad, además se desarrollarán propiedades hidrofóbicas. Por lo que, en su conjunto, se obtienen superficies multifuncionales, las cuales permiten reducir los daños ocasionados por los problemas de degradación ya sean física, química y biológica.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

- ❖ Por medio de la caracterización de la nanopartículas se comprobó la obtención de un material en estado amorfo con partículas irregulares, nanométricas heterogéneas entre 10 y 200 nm, donde predominan los tamaños en el intervalo de 20 y 30 nm.
- ❖ Para el caso de las NS, a partir del análisis de FTIR, se comprueba la obtención de los grupos funcionales Si-OH resultantes de la reacción de policondensación del Si(OH)_4 (intervalo de bandas entre 900 – 980 y 3000 – 3750 cm^{-1}) al momento de ser sometidos a secado para la evaporación de los solventes y el agua presente para la posterior obtención de los enlaces Si-O-Si en la banda 460 cm^{-1} . Por otra parte, al realizar la funcionalización de las NS para la obtención de las NF, se comprobó la sustitución de los grupos Si-OH por los Si-O-CH₃ (banda situada en 910 cm^{-1} y 840 cm^{-1}) reduciendo en gran medida los grupos situados en las bandas de 2700 - 3500 cm^{-1} .
- ❖ El seguimiento de resistividad eléctrica demostró un incremento de hasta 7 veces para los especímenes tratados con NS, y 3.6 veces para los tratados en dos pasos (NS+NF) con respecto a la REF. Dicho comportamiento, se atribuyó a la reducción de las interconexiones de la porosidad presente debido al incremento de los productos de reacción secundarios generados a partir de la interacción de la NS con la matriz cementante. Por otra parte, los especímenes con solo tratamiento con NF incrementan las resistividades a partir de los primeros días de aplicación, sin embargo, este efecto es debido a la repelencia de la humedad a causa de la propiedad hidrofóbica que generan las nanopartículas funcionalizadas.
- ❖ El monitoreo de la resistividad eléctrica permitió estimar el tiempo mínimo requerido para que la NS presente un cambio en la microestructura. Es decir, se requiere un periodo de 14 días, como mínimo, de inmersión posterior al

tratamiento, para que este manifieste cambios microestructurales (reducción de las interconexiones de los poros) comparado con la REF.

- ❖ La disminución de la adsorción de N_2 se atribuyó a la reducción de la interconexión de la porosidad y por consiguiente la reducción de la permeabilidad, confirmando los resultados obtenidos por resistividad eléctrica.
- ❖ La profundidad de carbonatación disminuyó entre un 50-95% en las muestras que fueron tratadas con las NS y NF. Ofreciendo un mejor desempeño en contra el ingreso de CO_2 para los especímenes tratados con NS, seguido por el tratamientos en dos pasos (NS+NF) y por último el tratamiento mixto (NS•NF), a diferencia de los tratamientos comerciales (C1 y C2) y la NF donde solo logran reducir entre un 20 -30%.
- ❖ Los tratamientos con NS y NS+NF brindaron un mejor desempeño en la protección ante el ingreso de los iones Cl^- y de CO_2 con respecto a los tratamientos NF y NS•NF, logrando una reducción de la permeabilidad del 90%.
- ❖ La reducción de $Ca(OH)_2$, se puede atribuir al consumo de éste debido a la tratamiento con NS, lo que favoreció el bloqueo de los agentes externos. Por otra parte, se comprobó que los tratamientos superficiales hidrofóbicos no requieren de la presencia del $Ca(OH)_2$ para garantizar su efecto, sin embargo, al ser una nanopartícula funcionalizada, esta puede ejercer ambos efectos, es decir primero interactúa con la matriz cementante brindándole propiedades hidrofóbicas, y ejercer el efecto barrera.
- ❖ Con respecto a la estabilidad de las propiedades hidrofóbicas que se generan en la superficie, podemos concluir que estas se ven reducidas debido al rompimiento de los grupos funcionales ($-CH_3$) por causa de la interacción de

la partículas orgánicas volátiles presentes en la atmósfera, lo que reduce el ángulo de contacto, reduciendo la efectividad a corto plazo.

- ❖ El tratamiento con NF favorece a la inhibición del crecimiento de microorganismos tales como las bacterias, el musgo, el moho y los hongos en los materiales cementante a partir del aislamiento de la humedad con la superficie, lo que evita que esta sea colonizada.

Por lo anterior, se comprobó que la aplicación del tratamiento puede resultar prometedor para mantener o incrementar la durabilidad predicha durante el diseño, esto mediante el transporte de humedad durante el proceso de curado, el cual favorece el ingreso de las nanopartículas hacia el interior, evitando así el uso de tecnologías costosas y complicadas.

Finalmente, se comprobó que es posible desarrollar superficies multifuncionales a partir de la aplicación de las NS y NF en su conjunto, dando oportunidad a que ambas nanopartículas desarrollen sus propiedades funcionales. Sin embargo, cuando se aplica el tratamiento de NS y posterior el de NF (NS+NF), logrando así, maximizar su potencial y brindar un efecto multifuncional, es decir, que las superficies base cemento portland, sean capaces de desarrollar diferentes propiedades que van desde el efecto barrera (reduciendo la permeabilidad a gases, líquidos o iones de la matriz cementante), propiedades hidrofóbicas (autolimpieza, reducción del gradiente de humedad) y propiedades bactericidas (reducción o inhibición del crecimiento de microorganismos).

Recomendaciones

En la actualidad, el uso de las nanopartículas base silicio en diversos materiales es cada día más frecuente. Esto, con el objetivo de mejorar las propiedades en los materiales, en especial para los materiales cementantes, los cuales están enfocados en retardar o prevenir la degradación ya sea física, mecánica o química. No obstante, el uso de estos materiales ha venido evolucionando a través de modificaciones sistemáticas que garanticen la estabilidad o efectividad del tratamiento, por lo que es necesario:

- ❖ Evaluar la inhibición que ejercen las nanopartículas funcionalizadas ante la presencia de microorganismos y así determinar sus ventajas y desventajas ante otros productos ya existentes.
- ❖ Determinar el mecanismo y cinética de reacción de las nanopartículas NS y NF, e identificar los cambios físico-químicos generados a partir de la interacción de las nanopartículas con la superficie.
- ❖ Sistematizar un método de fácil aplicación para las nanopartículas NS y NF, para garantizar una protección homogénea.
- ❖ Modificar la ruta de síntesis, a partir de los conceptos básicos de la química de los materiales, para la obtención de una nanopartícula funcionalizada que sea capaz de brindar efectos omnifóbicos (repelentes a todo) en los materiales cementantes, sin necesidad de utilizar materiales fotocatalíticos o bien flúor.

REFERENCIA

-
- [1] E. Ghafari, M. Arezoumandi, H. Costa, E. Júlio, Influence of nano-silica addition in the durability of UHPC, *Constr. Build. Mater.* 94 (2015) 181–188. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.07.009.
- [2] S. Chithra, S.R.R. Senthil Kumar, K. Chinnaraju, The effect of Colloidal Nano-silica on workability, mechanical and durability properties of High Performance Concrete with Copper slag as partial fine aggregate, *Constr. Build. Mater.* 113 (2016) 794–804. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.03.119.
- [3] E. Mohseni, B.M. Miyandehi, J. Yang, M.A. Yazdi, Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-TiO₂ on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash, *Constr. Build. Mater.* 84 (2015) 331–340. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.03.006.
- [4] G. Collodetti, P.J.P. Gleize, P.J.M. Monteiro, Exploring the potential of siloxane surface modified nano-SiO₂ to improve the Portland cement pastes hydration properties, *Constr. Build. Mater.* 54 (2014) 99–105. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.12.028.
- [5] D. Cruz-Moreno, G. Fajardo, I. Flores-Vivián, A. Cruz-López, P. Valdez, Tratamiento superficial con nanopartículas base silicio inducido durante el curado: Efecto en la durabilidad de materiales base cemento portland, *Alconpat, Rev.* 3 (2017) 274–285. doi:10.21041/ra.v7i3.239.
- [6] D. Barnat-Hunek, P. Smarzewski, Z. Suchorab, Effect of hydrophobisation on durability related properties of ceramic brick, *Constr. Build. Mater.* 111 (2016) 275–285. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.078.
- [7] A. Khaloo, M.H. Mobini, P. Hosseini, Influence of different types of nano-SiO₂ particles on properties of high-performance concrete, *Constr. Build. Mater.* 113 (2016) 188–201. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.03.041.
- [8] H. Beushausen, N. Bester, The influence of curing on restrained shrinkage cracking of bonded concrete overlays, *Cem. Concr. Res.* 87 (2016) 87–96. doi:10.1016/j.cemconres.2016.05.007.
- [9] G. Fajardo, A. Cruz-López, D. Cruz-Moreno, P. Valdez, G. Torres, R. Zanella, Innovative application of silicon nanoparticles (SN): Improvement of the barrier effect in hardened Portland cement-based materials, *Constr. Build. Mater.* 76 (2015) 158–167. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.11.054.
- [10] S. Rtimi, C. Pulgarin, R. Sanjines, J. Kiwi, Accelerated self-cleaning by Cu promoted semiconductor binary-oxides under low intensity sunlight irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 648–655. doi:10.1016/j.apcatb.2015.06.047.
- [11] A. Trapote-Barreira, J. Cama, J.M. Soler, Dissolution kinetics of C-S-H gel: Flow-through experiments, *Phys. Chem. Earth.* 70–71 (2014) 17–31. doi:10.1016/j.pce.2013.11.003.
- [12] V. Achal, A. Mukherjee, A review of microbial precipitation for sustainable construction, *Constr. Build. Mater.* 93 (2015) 1224–1235. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.04.051.
- [13] J. Puentes, G. Barluenga, I. Palomar, Effect of silica-based nano and micro additions on SCC at early age and on hardened porosity and permeability, *Constr. Build. Mater.*
-

- 81 (2015) 154–161. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.02.053.
- [14] J. Zhou, G. Ye, K. van Breugel, Characterization of pore structure in cement-based materials using pressurization-depressurization cycling mercury intrusion porosimetry (PDC-MIP), *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1120–1128. doi:10.1016/j.cemconres.2010.02.011.
- [15] H. Yang, P. Pi, Z. Yang, Z. Lu, R. Chen, Design of a superhydrophobic and superoleophilic film using cured fluoropolymer@silica hybrid, *Appl. Surf. Sci.* (2016) 1–6. doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.099.
- [16] M. Zahedi, A.A. Ramezaniapour, A.M. Ramezaniapour, Evaluation of the mechanical properties and durability of cement mortars containing nanosilica and rice husk ash under chloride ion penetration, *Constr. Build. Mater.* 78 (2015) 354–361. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.01.045.
- [17] M. Sánchez, M.C. Alonso, R. González, Preliminary attempt of hardened mortar sealing by colloidal nanosilica migration, *Constr. Build. Mater.* 66 (2014) 306–312. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.05.040.
- [18] R. V. Lakshmi, T. Bharathidasan, P. Bera, B.J. Basu, Fabrication of superhydrophobic and oleophobic sol-gel nanocomposite coating, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2012) 3888–3894. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.03.044.
- [19] J.H. Zhi, L.Z. Zhang, Y. Yan, J. Zhu, Mechanical durability of superhydrophobic surfaces: The role of surface modification technologies, *Appl. Surf. Sci.* 392 (2017) 286–296. doi:10.1016/j.apsusc.2016.09.049.
- [20] Y.G. Zhu, S.C. Kou, C.S. Poon, J.G. Dai, Q.Y. Li, Influence of silane-based water repellent on the durability properties of recycled aggregate concrete, *Cem. Concr. Compos.* 35 (2013) 32–38. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.08.008.
- [21] H.E. Cardenas, L.J. Struble, Modeling Electrokinetic Nanoparticle Penetration for Permeability Reduction of Hardened Cement Paste, *J. Mater. Civ. Eng.* 20 (2008) 683–691. doi:10.1061/(ASCE)0899-1561(2008)20:11(683).
- [22] K. Kupwade-Patil, H.E. Cardenas, Electrokinetic nanoparticle treatment for corrosion remediation on simulated reinforced bridge deck, *J. Nanoparticle Res.* 15 (2013). doi:10.1007/s11051-013-1952-3.
- [23] I.D. Peña, M. Sanchez, M.C. Alonso, Effect of the Electrochemical Migration of Colloidal Nano-SiO₂ on the Durability Performance of Hardened Cement Mortar, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 10261–10271.
- [24] J.E. Efome, M. Baghbanzadeh, D. Rana, T. Matsuura, C.Q. Lan, Effects of superhydrophobic SiO₂ nanoparticles on the performance of PVDF flat sheet membranes for vacuum membrane distillation, *Desalination.* 373 (2015) 47–57. doi:10.1016/j.desal.2015.07.002.
- [25] E. Franzoni, H. Varum, M.E. Natali, M.C. Bignozzi, J. Melo, L. Rocha, E. Pereira, Improvement of historic reinforced concrete/mortars by impregnation and electrochemical methods, *Cem. Concr. Compos.* 49 (2014) 50–58. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.12.013.
- [26] L. Jia, C. Shi, X. Pan, J. Zhang, L. Wu, Effects of inorganic surface treatment on water permeability of cement-based materials, *Cem. Concr. Compos.* 67 (2016) 85–92.

- doi:10.1016/j.cemconcomp.2016.01.002.
- [27] F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, Sulphuric acid resistance of plain, polymer modified, and fly ash cement concretes, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 3485–3491. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.08.001.
- [28] B. Pigino, A. Leemann, E. Franzoni, P. Lura, Ethyl silicate for surface treatment of concrete - Part II: Characteristics and performance, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 313–321. doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.11.021.
- [29] S. Pour-Ali, C. Dehghanian, A. Kosari, Corrosion protection of the reinforcing steels in chloride-laden concrete environment through epoxy/polyaniline-camphorsulfonate nanocomposite coating, *Corros. Sci.* 90 (2015) 239–247. doi:10.1016/j.corsci.2014.10.015.
- [30] F. Sanchez, K. Sobolev, Nanotechnology in concrete - A review, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 2060–2071. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014.
- [31] X. Pan, Z. Shi, C. Shi, T.C. Ling, N. Li, A review on concrete surface treatment Part I: Types and mechanisms, *Constr. Build. Mater.* 132 (2017) 578–590. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.12.025.
- [32] X. Pan, Z. Shi, C. Shi, T.C. Ling, N. Li, A review on surface treatment for concrete – Part 2: Performance, *Constr. Build. Mater.* 133 (2017) 81–90. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.11.128.
- [33] P. Hou, X. Cheng, J. Qian, R. Zhang, W. Cao, S.P. Shah, Characteristics of surface-treatment of nano-SiO₂ on the transport properties of hardened cement pastes with different water-to-cement ratios, *Cem. Concr. Compos.* 55 (2015) 26–33. doi:10.1016/j.cemconcomp.2014.07.022.
- [34] M. Jalal, E. Mansouri, M. Sharifipour, A.R. Pouladkhan, Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO₂ micro and nanoparticles, *Mater. Des.* 34 (2012) 389–400. doi:10.1016/j.matdes.2011.08.037.
- [35] M. Faraldos, R. Kropp, M.A. Anderson, K. Sobolev, Photocatalytic hydrophobic concrete coatings to combat air pollution, *Catal. Today.* 259 (2016) 228–236. doi:10.1016/j.cattod.2015.07.025.
- [36] B. Erdural, U. Bolukbasi, G. Karakas, Photocatalytic antibacterial activity of TiO₂-SiO₂ thin films: The effect of composition on cell adhesion and antibacterial activity, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 283 (2014) 29–37. doi:10.1016/j.jphotochem.2014.03.016.
- [37] S. Pazokifard, S. Farrokhpai, M. Mirabedini, M. Esfandeh, Surface treatment of TiO₂ nanoparticles via sol-gel method: Effect of silane type on hydrophobicity of the nanoparticles, *Prog. Org. Coatings.* 87 (2015) 36–44. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.04.021.
- [38] R. Zhang, X. Cheng, P. Hou, Z. Ye, Influences of nano-TiO₂ on the properties of cement-based materials: Hydration and drying shrinkage, *Constr. Build. Mater.* 81 (2015) 35–41. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.02.003.
- [39] A.M.A. Mohamed, A.M. Abdullah, N.A. Younan, Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review, *Arab. J. Chem.* 8 (2014) 749–765.

- doi:10.1016/j.arabjc.2014.03.006.
- [40] J. Yang, J. Fan, B. Kong, C.S. Cai, K. Chen, Theory and application of new automated concrete curing system, *J. Build. Eng.* 17 (2018) 125–134. doi:10.1016/j.jobbe.2018.02.009.
- [41] P. Helene, *Manual De Rehabilitación De Estructuras De Hormigón - Reparación, Refuerzo Y Proteccion*, (2003) 586.
- [42] S. He, Y. Huang, G. Chen, M. Feng, H. Dai, B. Yuan, X. Chen, Effect of heat treatment on hydrophobic silica aerogel, *J. Hazard. Mater.* 362 (2019) 294–302. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.08.087.
- [43] P. Tian, Z. Guo, Bioinspired silica-based superhydrophobic materials, *Appl. Surf. Sci.* 426 (2017) 1–18. doi:10.1016/j.apsusc.2017.07.134.
- [44] Y. Zhao, Y. Liu, Q. Liu, W. Guo, L. Yang, D. Ge, Icephobicity studies of superhydrophobic coatings on concrete via spray method, *Mater. Lett.* 233 (2018) 263–266. doi:10.1016/j.matlet.2018.09.008.
- [45] S. Muzenski, I. Flores-Vivian, K. Sobolev, Durability of superhydrophobic engineered cementitious composites, *Constr. Build. Mater.* 81 (2015) 291–297. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.02.014.
- [46] A. Drechsler, K. Estel, A. Caspari, C. Bellmann, J. Harenburg, F. Meier, M. Zschuppe, New strategies to create technologically relevant superomniphobic coatings on sol-gel base, *Prog. Org. Coatings.* 109 (2017) 160–171. doi:10.1016/j.porgcoat.2017.04.030.
- [47] D.S. Kim, A. Suh, S. Yang, D.K. Yoon, Grooving of nanoparticles using sublimable liquid crystal for transparent omniphobic surface, *J. Colloid Interface Sci.* 513 (2018) 585–591. doi:10.1016/j.jcis.2017.11.033.
- [48] L. Zhong, F. Haghighat, Photocatalytic air cleaners and materials technologies - Abilities and limitations, *Build. Environ.* 91 (2015) 191–203. doi:10.1016/j.buildenv.2015.01.033.
- [49] A. Catalysis, Self-cleaning applications of TiO₂ by photo- induced hydrophilicity and photocatalysis *Applied Catalysis B: Environmental*, *Appl. Catal. B Environ.* 177 (2015) 396–428. doi:10.1016/j.apcatb.2015.03.058.
- [50] I. Hejazi, G.M.M. Sadeghi, S.H. Jafari, H.A. Khonakdar, J. Seyfi, M. Holzschuh, F. Simon, Transforming an intrinsically hydrophilic polymer to a robust self-cleaning superhydrophobic coating via carbon nanotube surface embedding, *Mater. Des.* 86 (2015) 338–346. doi:10.1016/j.matdes.2015.07.092.
- [51] T. Noeiaghahi, N. Dhami, A. Mukherjee, Nanoparticles surface treatment on cemented materials for inhibition of bacterial growth, *Constr. Build. Mater.* 150 (2017) 880–891. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.06.046.
- [52] B. Erdural, U. Bolukbasi, G. Karakas, Photocatalytic antibacterial activity of TiO₂-SiO₂ thin films: The effect of composition on cell adhesion and antibacterial activity, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 283 (2014) 29–37. doi:10.1016/j.jphotochem.2014.03.016.
- [53] H. Yuan, P. Dangla, P. Chatellier, T. Chaussadent, Degradation modeling of concrete

- submitted to biogenic acid attack, *Cem. Concr. Res.* 70 (2015) 29–38. doi:10.1016/j.cemconres.2015.01.002.
- [54] D.P.R. Do Lago Helene, *Manual de reparación, refuerzo y protección de las estructuras de concreto*, 1997.
- [55] D. Li, B. Chen, H. Sun, S.A. Memon, X. Deng, Y. Wang, F. Xing, Evaluating the effect of external and internal factors on carbonation of existing concrete building structures, *Constr. Build. Mater.* 167 (2018) 73–81. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.01.127.
- [56] H. Madani, A. Bagheri, T. Parhizkar, A. Raisghasemi, Chloride penetration and electrical resistivity of concretes containing nanosilica hydrosols with different specific surface areas, *Cem. Concr. Compos.* 53 (2014) 18–24. doi:10.1016/j.cemconcomp.2014.06.006.
- [57] J. Massana, E. Reyes, J. Bernal, N. León, E. Sánchez-Espinosa, Influence of nano- and micro-silica additions on the durability of a high-performance self-compacting concrete, *Constr. Build. Mater.* 165 (2018) 93–103. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.12.100.
- [58] S. Liu, S.S. Latthe, H. Yang, B. Liu, R. Xing, Raspberry-like superhydrophobic silica coatings with self-cleaning properties, *Ceram. Int.* 41 (2015) 11719–11725. doi:10.1016/j.ceramint.2015.05.137.
- [59] A.S. Asmone, M.Y.L. Chew, An investigation of superhydrophobic self-cleaning applications on external building façade systems in the tropics, *J. Build. Eng.* 17 (2018) 167–173. doi:10.1016/j.jobbe.2018.02.011.
- [60] Y. Wang, J. Liu, M. Li, Q. Wang, Q. Chen, The icephobicity comparison of polysiloxane modified hydrophobic and superhydrophobic surfaces under condensing environments, *Appl. Surf. Sci.* 385 (2016) 472–480. doi:10.1016/j.apsusc.2016.05.117.
- [61] E. Neto, S. Magina, A. Camões, A. Begonha, D. V. Evtuguin, P. Cachim, Characterization of concrete surface in relation to graffiti protection coatings, *Constr. Build. Mater.* 102 (2016) 435–444. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.11.012.
- [62] R. Li, P. Hou, N. Xie, Z. Ye, X. Cheng, S.P. Shah, Design of SiO₂/PMHS hybrid nanocomposite for surface treatment of cement-based materials, *Cem. Concr. Compos.* 87 (2018) 89–97. doi:10.1016/j.cemconcomp.2017.12.008.
- [63] Y. Gao, B. He, M. Xiao, Z. Fang, K. Dai, Study on properties and mechanisms of luminescent cement-based pavement materials with super-hydrophobic function, *Constr. Build. Mater.* 165 (2018) 548–559. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.12.231.
- [64] C. Shi, Z. Wu, J. Xiao, D. Wang, Z. Huang, Z. Fang, A review on ultra high performance concrete: Part I. Raw materials and mixture design, *Constr. Build. Mater.* 101 (2015) 741–751. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.10.088.
- [65] C. Wang, H. Yang, F. Chen, L. Peng, H. fang Gao, L. ping Zhao, Influences of VTMS/SiO₂ ratios on the contact angle and morphology of modified super-hydrophobic silicon dioxide material by vinyl trimethoxy silane, *Results Phys.* 10 (2018) 891–902. doi:10.1016/j.rinp.2018.08.007.
- [66] R. Di Mundo, A. Petrella, M. Notarnicola, Surface and bulk hydrophobic cement composites by tyre rubber addition, *Constr. Build. Mater.* 172 (2018) 176–184.

- doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.03.233.
- [67] P. Varshney, S.S. Mohapatra, Durable and regenerable superhydrophobic coatings for brass surfaces with excellent self-cleaning and anti-fogging properties prepared by immersion technique, *Tribol. Int.* 123 (2018) 17–25. doi:10.1016/j.triboint.2018.02.036.
- [68] P.M. Carmona-Quiroga, S. Martínez-Ramírez, H.A. Viles, Efficiency and durability of a self-cleaning coating on concrete and stones under both natural and artificial ageing trials, *Appl. Surf. Sci.* 433 (2018) 312–320. doi:10.1016/j.apsusc.2017.10.052.
- [69] Y. Cheng, G. He, A. Barras, Y. Coffinier, S. Lu, W. Xu, S. Szunerits, R. Boukherroub, One-step immersion for fabrication of superhydrophobic/superoleophilic carbon felts with fire resistance: Fast separation and removal of oil from water, *Chem. Eng. J.* 331 (2018) 372–382. doi:10.1016/j.cej.2017.08.088.
- [70] T.D. Oesterreich, F. Teuteberg, Understanding the implications of digitisation and automation in the context of Industry 4.0: A triangulation approach and elements of a research agenda for the construction industry, *Comput. Ind.* 83 (2016) 121–139. doi:10.1016/j.compind.2016.09.006.
- [71] G. Pasetti Monizza, C. Bendetti, D.T. Matt, Parametric and Generative Design techniques in mass-production environments as effective enablers of Industry 4.0 approaches in the Building Industry, *Autom. Constr.* 92 (2018) 270–285. doi:10.1016/j.autcon.2018.02.027.
- [72] P. Dallasega, E. Rauch, C. Linder, Industry 4.0 as an enabler of proximity for construction supply chains: A systematic literature review, *Comput. Ind.* 99 (2018) 205–225. doi:10.1016/j.compind.2018.03.039.
- [73] S. Vaidya, P. Ambad, S. Bhosle, Industry 4.0 - A Glimpse, *Procedia Manuf.* 20 (2018) 233–238. doi:10.1016/j.promfg.2018.02.034.
- [74] E. Bastidas-Arteaga, F. Schoefs, M.G. Stewart, X. Wang, N.V. Rao, M. Rajasekhar, K. Vijayalakshmi, M. Vamshykrishna, The Future of Civil Engineering with the Influence and Impact of Nanotechnology on Properties of Materials, *Eng. Struct.* 51 (2013) 259–266. doi:10.1016/j.mspro.2015.06.032.
- [75] M.J. Hanus, A.T. Harris, Nanotechnology innovations for the construction industry, *Prog. Mater. Sci.* 58 (2013) 1056–1102. doi:10.1016/j.pmatsci.2013.04.001.
- [76] ACI 201.2R, J.R. Clifton, D.J. Naus, S.L. Amey, J.P. Archibald, N.R. Buenfeld, P.D. Cady, C.W. Dolan, M. Geiker, C.J. Hookham, W.J. Irwin, Service-life prediction-state-of-the-art report, 2000.
- [77] ACI 201.2R, Guide to Durable Concrete Reported by ACI Committee 201, 2008. <http://ccl.worldcat.org/ccl.idm.oclc.org/oclc/244388069>.
- [78] Aci, Guide to Durable Concrete Reported by ACI Committee 201, ACI Comm. 201. (2008) 53.
- [79] J. Kropp and H.K. Hilsdorf, Performance criteria for concrete durability, *Transferre*, Taylor & Francis, 2006.
- [80] O. Sengul, Use of electrical resistivity as an indicator for durability, *Constr. Build. Mater.* 73 (2014) 434–441. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.09.077.

-
- [81] M. Rendón-belmonte, A. Antonio, T. Acosta, A. Del Valle, J. Trinidad, P. Quiroz, G.L. Gonzalez, I. Mexicano, Evaluación de estructuras de concreto reforzado en, (2013) 175–205.
- [82] Y.O. Subsidiarios, D.E.P. Mexicanos, Diseño de estructuras de concreto, Society. 25 (2006) 195–202. doi:10.1006/rep.2002.1627rS104659280291627X [pii].
- [83] J. Pacheco-Farías, J. Mol, I. Leegwater, Corrosion of steel reinforcement in 12 years old concrete: Inspection, evaluation and electrochemical repair of corrosion, (2010) 9–10. http://www.vabor.nl/Files/MSc_J_Pacheco_Farias.pdf.
- [84] K. Sterflinger, B. Little, G. Pinar, F. Pinzari, A. de los Rios, J.D. Gu, Future directions and challenges in biodeterioration research on historic materials and cultural properties, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 129 (2018) 10–12. doi:10.1016/j.ibiod.2017.12.007.
- [85] C. Grengg, F. Mittermayr, N. Ukrainczyk, G. Koraimann, S. Kienesberger, M. Dietzel, Advances in concrete materials for sewer systems affected by microbial induced concrete corrosion: A review, *Water Res.* 134 (2018) 341–352. doi:10.1016/j.watres.2018.01.043.
- [86] C. Pereira, J. de Brito, J.D. Silvestre, Contribution of humidity to the degradation of façade claddings in current buildings, *Eng. Fail. Anal.* 90 (2018) 103–115. doi:10.1016/j.engfailanal.2018.03.028.
- [87] C.T. Mendoza, Caracterización física y mecánica por desempeño de morteros de reparación , para su uso en la infraestructura del transporte de la SCT, (2018).
- [88] Y. Wang, K. Yang, A. Long, Y. Bai, S. Nanukuttan, B. Magee, X. Zhu, Z. Zhang, C. Yang, M. Basheer, Effectiveness of preconditioning regimes for assessing water permeability of high performance concrete, *Cem. Concr. Compos.* 94 (2018) 126–135. doi:10.1016/j.cemconcomp.2018.08.018.
- [89] R.B. Ardalan, N. Jamshidi, H. Arabameri, A. Joshaghani, M. Mehrinejad, P. Sharafi, Enhancing the permeability and abrasion resistance of concrete using colloidal nano-SiO₂ oxide and spraying nanosilicon practices, *Constr. Build. Mater.* 146 (2017) 128–135. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.04.078.
- [90] M.H. Zhang, H. Li, Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 608–616. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.07.032.
- [91] K. Schwab, Insight Report, 2017. doi:92-95044-35-5.
- [92] A.C. Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, Los pilotes del nuevo Aeropuerto Internacional de la Ciudad de México 1 er Encuentro del Cemento y del Concreto 2017, 7 (2017) 1–60.
- [93] R. Creasey, J.P. Andrews, S.O. Ekol, D. Kruger, Long-term 20-year performance of surface coating repairs applied to façades of reinforced concrete buildings, *Case Stud. Constr. Mater.* 7 (2017) 348–360. doi:10.1016/j.cscm.2017.11.001.
- [94] K. Indulekha, S. Monisha, D. Thomas, R.S. Rajeev, D. Mathew, K.N. Ninan, C. Gouri, Polycyclic siloxanes: Base resins for novel high temperature resistant platinum curing transparent silicone adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.* 82 (2018) 254–262. doi:10.1016/j.ijadhadh.2018.02.001.
-

-
- [95] G. Zhang, Q. Xie, C. Ma, G. Zhang, Permeable epoxy coating with reactive solvent for anticorrosion of concrete, *Prog. Org. Coatings*. 117 (2018) 29–34. doi:10.1016/j.porgcoat.2017.12.018.
- [96] A. Arabzadeh, H. Ceylan, S. Kim, K. Gopalakrishnan, A. Sassani, S. Sundararajan, P.C. Taylor, Superhydrophobic coatings on Portland cement concrete surfaces, *Constr. Build. Mater.* 141 (2017) 393–401. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.03.012.
- [97] A.A. Almusallam, F.M. Khan, S.U. Dulaijan, O.S.B. Al-Amoudi, Effectiveness of surface coatings in improving concrete durability, *Cem. Concr. Compos.* 25 (2003) 473–481. doi:10.1016/S0958-9465(02)00087-2.
- [98] M. Ibrahim, S. Al-Gahatani, M. Maslehuddin, A.A. Almusallam, Effectiveness of concrete surface treatment materials in reducing chloride induced reinforcement corrosion, *Constr. Build. Mater.* 11 (1997) 443–451. doi:10.1016/S0950-0618(97)00023-8.
- [99] K. Xu, Q. Sun, Y. Guo, S. Dong, Effects of modifiers on the hydrophobicity of SiO₂ films from nano-husk ash, *Appl. Surf. Sci.* 276 (2013) 796–801. doi:10.1016/j.apsusc.2013.03.173.
- [100] S.L. Dhere, S.S. Latthe, C. Kappenstein, G.M. Pajonk, V. Ganesan, A.V. Rao, P.B. Wagh, S.C. Gupta, Transparent water repellent silica films by sol-gel process, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3624–3629. doi:10.1016/j.apsusc.2009.12.166.
- [101] A.M. Rashad, Effects of ZnO₂, ZrO₂, Cu₂O₃, CuO, CaCO₃, SF, FA, cement and geothermal silica waste nanoparticles on properties of cementitious materials - A short guide for Civil Engineer, *Constr. Build. Mater.* 48 (2013) 1120–1133. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.06.083.
- [102] R. Madandoust, E. Mohseni, S.Y. Mousavi, M. Namnevis, An experimental investigation on the durability of self-compacting mortar containing nano-SiO₂, nano-Fe₂O₃ and nano-CuO, *Constr. Build. Mater.* 86 (2015) 44–50. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.03.100.
- [103] M. Liu, Y. Hou, J. Li, L. Tie, Z. Guo, Transparent slippery liquid-infused nanoparticulate coatings, *Chem. Eng. J.* 337 (2018) 462–470. doi:10.1016/j.cej.2017.12.118.
- [104] A. Šuligoj, U.L. Štangar, N.N. Tušar, Photocatalytic air-cleaning using TiO₂ nanoparticles in porous silica substrate, *Chem. Pap.* 68 (2014) 1265–1272. doi:10.2478/s11696-014-0553-7.
- [105] J.S. Pozo-Antonio, T. Rivas, R.M.J. Jacobs, H.A. Viles, P.M. Carmona-Quiroga, Effectiveness of commercial anti-graffiti treatments in two granites of different texture and mineralogy, *Prog. Org. Coatings*. 116 (2018) 70–82. doi:10.1016/j.porgcoat.2017.12.014.
- [106] Z. Yang, L. Wang, W. Sun, S. Li, T. Zhu, W. Liu, G. Liu, Superhydrophobic epoxy coating modified by fluorographene used for anti-corrosion and self-cleaning, *Appl. Surf. Sci.* 401 (2017) 146–155. doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.009.
- [107] A.C.F. Tornero, M.G. Blasco, M.C. Azqueta, C.F. Acevedo, C.S. Castro, S.J.R. López, Antimicrobial ecological waterborne paint based on novel hybrid nanoparticles of zinc oxide partially coated with silver, *Prog. Org. Coatings*. 121 (2018) 130–141.
-

- doi:10.1016/j.porgcoat.2018.04.018.
- [108] S.S. Latthe, H. Imai, V. Ganesan, A.V. Rao, Superhydrophobic silica films by sol-gel co-precursor method, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009) 217–222. doi:10.1016/j.apsusc.2009.07.113.
- [109] M.J. Al-Kheetan, M.M. Rahman, D.A. Chamberlain, A novel approach of introducing crystalline protection material and curing agent in fresh concrete for enhancing hydrophobicity, *Constr. Build. Mater.* 160 (2018) 644–652. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.11.108.
- [110] M. Ramezani, M.R. Vaezi, A. Kazemzadeh, Preparation of silane-functionalized silica films via two-step dip coating sol-gel and evaluation of their superhydrophobic properties, *Appl. Surf. Sci.* 317 (2014) 147–153. doi:10.1016/j.apsusc.2014.08.095.
- [111] S.M. Shah, U. Zulfiqar, S.Z. Hussain, I. Ahmad, Habib-ur-Rehman, I. Hussain, T. Subhani, A durable superhydrophobic coating for the protection of wood materials, *Mater. Lett.* 203 (2017) 17–20. doi:10.1016/j.matlet.2017.05.126.
- [112] M. Huysal, M. Şenel, Dendrimer functional hydroxyapatite nanoparticles generated by functionalization with siloxane-cored PAMAM dendrons, *J. Colloid Interface Sci.* 500 (2017) 105–112. doi:10.1016/j.jcis.2017.04.004.
- [113] L. De Ferri, P.P. Lottici, A. Lorenzi, A. Montenero, E. Salvioli-Mariani, Study of silica nanoparticles - polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection, *J. Cult. Herit.* 12 (2011) 356–363. doi:10.1016/j.culher.2011.02.006.
- [114] D. Ravikumar, N. Neithalath, An electrical impedance investigation into the chloride ion transport resistance of alkali silicate powder activated slag concretes, *Cem. Concr. Compos.* 44 (2013) 58–68. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.06.002.
- [115] N.V. Rao, M. Rajasekhar, K. Vijayalakshmi, M. Vamshykrishna, The Future of Civil Engineering with the Influence and Impact of Nanotechnology on Properties of Materials, *Procedia Mater. Sci.* 10 (2015) 111–115. doi:10.1016/j.mspro.2015.06.032.
- [116] Y. Cai, P. Hou, C. Duan, R. Zhang, Z. Zhou, X. Cheng, S. Shah, The use of tetraethyl orthosilicate silane (TEOS) for surface-treatment of hardened cement-based materials: A comparison study with normal treatment agents, *Constr. Build. Mater.* 117 (2016) 144–151. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.05.028.
- [117] R. Zhang, X. Cheng, P. Hou, Z. Ye, Influences of nano-TiO₂ on the properties of cement-based materials: Hydration and drying shrinkage, *Constr. Build. Mater.* 81 (2015) 35–41. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.02.003.
- [118] A. Mohammed, J.G. Sanjayan, W.H. Duan, A. Nazari, Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties, *Constr. Build. Mater.* 84 (2015) 341–347. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.01.083.
- [119] M. V. Diamanti, A. Brenna, F. Bolzoni, M. Berra, T. Pastore, M. Ormellese, Effect of polymer modified cementitious coatings on water and chloride permeability in concrete, *Constr. Build. Mater.* 49 (2013) 720–728. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.08.050.
- [120] M. Khanzadeh Moradillo, B. Sudbrink, M.T. Ley, Determining the effective service life of silane treatments in concrete bridge decks, *Constr. Build. Mater.* 116 (2016) 121–

127. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.04.132.
- [121] C. Li, Y. Sun, M. Cheng, S. Sun, S. Hu, Fabrication and characterization of a TiO₂/polysiloxane resin composite coating with full-thickness super-hydrophobicity, *Chem. Eng. J.* 333 (2018) 361–369. doi:10.1016/j.cej.2017.09.165.
- [122] R.F.A.O. Torrico, S. V. Harb, A. Trentin, M.C. Uvida, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, P. Hammer, Structure and properties of epoxy-siloxane-silica nanocomposite coatings for corrosion protection, *J. Colloid Interface Sci.* 513 (2018) 617–628. doi:10.1016/j.jcis.2017.11.069.
- [123] B. Holubová, Z.Z. Cílová, I. Kučerová, M. Zlámal, Weatherability of hybrid organic-inorganic silica protective coatings on glass, *Prog. Org. Coatings.* 88 (2015) 172–180. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.07.001.
- [124] N.B. Singh, M. Kalra, S.K. Saxena, Nanoscience of Cement and Concrete, *Mater. Today Proc.* 4 (2017) 5478–5487. doi:10.1016/j.matpr.2017.06.003.
- [125] O. Mendoza, C. Giraldo, S.S. Camargo, J.I. Tobón, Structural and nano-mechanical properties of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) formed from alite hydration in the presence of sodium and potassium hydroxide, *Cem. Concr. Res.* 74 (2015) 88–94. doi:10.1016/j.cemconres.2015.04.006.
- [126] S. Mishra, S.H. Sonawane, R.P. Singh, Studies on characterization of nano CaCO₃ prepared by the in situ deposition technique and its application in PP-nano CaCO₃ composites, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 43 (2005) 107–113. doi:10.1002/polb.20296.
- [127] F.U.A. Shaikh, S.W.M. Supit, Chloride induced corrosion durability of high volume fly ash concretes containing nano particles, *Constr. Build. Mater.* 99 (2015) 208–225. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.09.030.
- [128] S. Rai, S. Tiwari, Nano Silica in Cement Hydration, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 9196–9202. doi:10.1016/j.matpr.2017.10.044.
- [129] L. Wang, D. Zheng, S. Zhang, H. Cui, D. Li, Effect of Nano-SiO₂ on the Hydration and Microstructure of Portland Cement, *Nanomaterials.* 6 (2016) 241. doi:10.3390/nano6120241.
- [130] D. Kong, D.J. Corr, P. Hou, Y. Yang, S.P. Shah, Influence of colloidal silica sol on fresh properties of cement paste as compared to nano-silica powder with agglomerates in micron-scale, *Cem. Concr. Compos.* 63 (2015) 30–41. doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.08.002.
- [131] P. Reiterman, J. Pazderka, Crystalline Coating and Its Influence on the Water Transport in Concrete, *Adv. Civ. Eng.* 2016 (2016). doi:10.1155/2016/2513514.
- [132] B.W. Jo, S. Chakraborty, H. Kim, Prediction of the curing time to achieve maturity of the nano-cement based concrete using the Weibull distribution model: A complementary data set, *Data Br.* 4 (2015) 285–291. doi:10.1016/j.dib.2015.05.018.
- [133] E. Güneyisi, M. Gesoglu, O.A. Azez, H.Ö. Öz, Effect of nano silica on the workability of self-compacting concretes having untreated and surface treated lightweight aggregates, *Constr. Build. Mater.* 115 (2016) 371–380. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.04.055.

- [134] H. Liu, Y. Yu, H. Liu, J. Jin, S. Liu, Hybrid effects of nano-silica and graphene oxide on mechanical properties and hydration products of oil well cement, *Constr. Build. Mater.* 191 (2018) 311–319. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.10.029.
- [135] Y. Kong, P. Wang, S. Liu, Z. Gao, Hydration and microstructure of cement-based materials under microwave curing, *Constr. Build. Mater.* 114 (2016) 831–838. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.03.202.
- [136] H. Cardenas, K. Kupwade-Patil, S. Eklund, Corrosion Mitigation in Mature Reinforced Concrete Using Nanoscale Pozzolan Deposition, *J. Mater. Civ. Eng.* 23 (2011) 752–760. doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000194.
- [137] M. Sánchez, P. Faria, L. Ferrara, E. Horszczaruk, H.M. Jonkers, A. Kwiecień, J. Mosa, A. Peled, A.S. Pereira, D. Snoeck, M. Stefanidou, T. Stryzewska, B. Zając, External treatments for the preventive repair of existing constructions: A review, *Constr. Build. Mater.* 193 (2018) 435–452. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.10.173.
- [138] H. Wu, F. Torabian Isfahani, W. Jin, C. Xu, E. Redaelli, L. Bertolini, Modification of properties of reinforced concrete through nanoalumina electrokinetic treatment, *Constr. Build. Mater.* 126 (2016) 857–867. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.09.098.
- [139] I. Izarra, J. Cubillo, A. Serrano, J.F. Rodriguez, M. Carmona, A hydrophobic release agent containing SiO₂-CH₃ submicron-sized particles for waterproofing mortar structures, *Constr. Build. Mater.* 199 (2019) 30–39. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.12.018.
- [140] M.J. Al-Kheetan, M.M. Rahman, D.A. Chamberlain, Influence of early water exposure on modified cementitious coating, *Constr. Build. Mater.* 141 (2017) 64–71. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.02.159.
- [141] M.M. Rahman, D.A. Chamberlain, Application of crystallising hydrophobic mineral and curing agent to fresh concrete, *Constr. Build. Mater.* 127 (2016) 945–949. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.08.150.
- [142] S. Rao, P. Silva, J. De Brito, Experimental study of the mechanical properties and durability of self-compacting mortars with nano materials (SiO₂ and TiO₂), *Constr. Build. Mater.* 96 (2015) 508–517. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.08.049.
- [143] Z.Y. Qu, Q.L. Yu, Synthesizing super-hydrophobic ground granulated blast furnace slag to enhance the transport property of lightweight aggregate concrete, *Constr. Build. Mater.* 191 (2018) 176–186. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.10.018.
- [144] S. Dey, S. Chatterjee, B.P. Singh, S. Bhattacharjee, T.K. Rout, D.K. Sengupta, L. Besra, Development of superhydrophobic corrosion resistance coating on mild steel by electrophoretic deposition, *Surf. Coatings Technol.* 341 (2018) 24–30. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.01.005.
- [145] Q. Shang, Y. Zhou, Fabrication of transparent superhydrophobic porous silica coating for self-cleaning and anti-fogging, *Ceram. Int.* 42 (2016) 8706–8712. doi:10.1016/j.ceramint.2016.02.105.
- [146] X. Wu, Q. Fu, D. Kumar, J.W.C. Ho, P. Kanhere, H. Zhou, Z. Chen, Mechanically robust superhydrophobic and superoleophobic coatings derived by sol-gel method, *Mater. Des.* 89 (2016) 1302–1309. doi:10.1016/j.matdes.2015.10.053.

-
- [147] N. Valipour M., F.C. Birjandi, J. Sargolzaei, Super-non-wettable surfaces: A review, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 448 (2014) 93–106. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.02.016.
- [148] N.Z. Muhammad, A. Keyvanfar, M.Z. Muhd, A. Shafaghat, J. Mirza, Waterproof performance of concrete: A critical review on implemented approaches, *Constr. Build. Mater.* 101 (2015) 80–90. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.10.048.
- [149] H. Chen, P. Feng, Y. Du, J. Jiang, W. Sun, The effect of superhydrophobic nano-silica particles on the transport and mechanical properties of hardened cement pastes, *Constr. Build. Mater.* 182 (2018) 620–628. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.06.146.
- [150] M. Criado, I. Sobrados, J. Sanz, Polymerization of hybrid organic-inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques, *Prog. Org. Coatings*. 77 (2014) 880–891. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.01.019.
- [151] G. Canosa, P. V. Alfieri, C.A. Giudice, High-solids, one-coat paints based on aliphatic epoxy resin-siloxanes for steel protection, *Prog. Org. Coatings*. 77 (2014) 1459–1464. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.05.002.
- [152] M.H.F. Medeiros, P. Helene, Surface treatment of reinforced concrete in marine environment: Influence on chloride diffusion coefficient and capillary water absorption, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 1476–1484. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.06.013.
- [153] E. Franzoni, B. Pigino, C. Pistolesi, Ethyl silicate for surface protection of concrete: Performance in comparison with other inorganic surface treatments, *Cem. Concr. Compos.* 44 (2013) 69–76. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.05.008.
- [154] F. Sandrolini, E. Franzoni, B. Pigino, Ethyl silicate for surface treatment of concrete - Part I: Pozzolanic effect of ethyl silicate, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 306–312. doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.12.003.
- [155] S. Kawashima, P. Hou, D.J. Corr, S.P. Shah, Modification of cement-based materials with nanoparticles, *Cem. Concr. Compos.* 36 (2013) 8–15. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.06.012.
- [156] P. Hou, X. Cheng, J. Qian, S.P. Shah, Effects and mechanisms of surface treatment of hardened cement-based materials with colloidal nanoSiO₂ and its precursor, *Constr. Build. Mater.* 53 (2014) 66–73. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.11.062.
- [157] W. De Muynck, K. Cox, N. De Belie, W. Verstraete, Bacterial carbonate precipitation as an alternative surface treatment for concrete, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 875–885. doi:10.1016/j.conbuildmat.2006.12.011.
- [158] H.S. Wong, R. Barakat, A. Alhilali, M. Saleh, C.R. Cheeseman, Hydrophobic concrete using waste paper sludge ash, *Cem. Concr. Res.* 70 (2015) 9–20. doi:10.1016/j.cemconres.2015.01.005.
- [159] M. Levi, C. Ferro, D. Regazzoli, G. Dotelli, A. Lo Presti, Comparative evaluation method of polymer surface treatments applied on high performance concrete, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 4881–4888. doi:10.1023/A:1020810113110.
- [160] P.A.M. Basheer, L. Basheer, D.J. Cleland, A.E. Long, Surface treatments for concrete: Assessment methods and reported performance, *Constr. Build. Mater.* 11
-

- (1997) 413–429. doi:10.1016/S0950-0618(97)00019-6.
- [161] G. Li, L. Dong, Z. Bai, M. Lei, J. Du, Predicting carbonation depth for concrete with organic film coatings combined with ageing effects, *Constr. Build. Mater.* 142 (2017) 59–65. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.03.063.
- [162] María Anahí Cruz-Moreno, MIGRACIÓN DE NANO-SiO₂ EN MATERIALES DE CEMENTO PORTLAND: EFECTO EN LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE ESPECIES AGRESIVAS, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2015. <http://eprints.uanl.mx/9675/1/1080215036.pdf>.
- [163] S.S. Latthe, H. Imai, V. Ganesan, A. Venkateswara Rao, Porous superhydrophobic silica films by sol-gel process, *Microporous Mesoporous Mater.* 130 (2010) 115–121. doi:10.1016/j.micromeso.2009.10.020.
- [164] J. Gao, X. Huang, H. Xue, L. Tang, R.K.Y. Li, Facile preparation of hybrid microspheres for super-hydrophobic coating and oil-water separation, *Chem. Eng. J.* 326 (2017) 443–453. doi:10.1016/j.cej.2017.05.175.
- [165] G.M. Gao, H.F. Zou, S.C. Gan, Z.J. Liu, B.C. An, J.J. Xu, G.H. Li, Preparation and properties of silica nanoparticles from oil shale ash, *Powder Technol.* 191 (2009) 47–51. doi:10.1016/j.powtec.2008.09.006.
- [166] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J.M. Mabry, S.A. Mazzella, G.C. Rutledge, G.H. McKinley, R.E. Cohen, Designing superoleophobic surfaces, *Science* (80-.). 318 (2007) 1618–1622. doi:10.1126/science.1148326.
- [167] F. Ebrahimi, R. Farazi, E.Z. Karimi, H. Beygi, Dichlorodimethylsilane mediated one-step synthesis of hydrophilic and hydrophobic silica nanoparticles, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 932–937. doi:10.1016/j.appt.2016.12.022.
- [168] W. Wu, H. Chen, C. Liu, Y. Wen, Y. Yuan, Y. Zhang, Preparation of cyclohexanone/water Pickering emulsion together with modification of silica particles in the presence of PMHS by one pot method, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 448 (2014) 130–139. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.02.023.
- [169] F. Ebrahimi, R. Farazi, E.Z. Karimi, H. Beygi, Dichlorodimethylsilane mediated one-step synthesis of hydrophilic and hydrophobic silica nanoparticles, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 932–937. doi:10.1016/j.appt.2016.12.022.
- [170] H. Herb, A. Gerdes, G. Brenner-Weiß, Characterization of silane-based hydrophobic admixtures in concrete using TOF-MS, *Cem. Concr. Res.* 70 (2015) 77–82. doi:10.1016/j.cemconres.2015.01.008.
- [171] D.A. Koleva, O. Copuroglu, K. van Breugel, G. Ye, J.H.W. de Wit, Electrical resistivity and microstructural properties of concrete materials in conditions of current flow, *Cem. Concr. Compos.* 30 (2008) 731–744. doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.04.001.
- [172] L. Schueremans, D. Van Gemert, S. Giessler, Chloride penetration in RC-structures in marine environment - Long term assessment of a preventive hydrophobic treatment, *Constr. Build. Mater.* 21 (2007) 1238–1249.
- [173] Y. Lv, H. Wang, S. Wei, L. Zhang, Q. Zhao, The Correlation between Indoor and Outdoor Particulate Matter of Different Building Types in Daqing, China, *Procedia Eng.* 205 (2017) 360–367. doi:10.1016/j.proeng.2017.10.002.

-
- [174] M. Othman, M.T. Latif, A.F. Mohamed, Health impact assessment from building life cycles and trace metals in coarse particulate matter in urban office environments, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148 (2018) 293–302. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.10.034.
- [175] R. Masmoudi, K. Kupwade-Patil, A. Bumajdad, O. Büyükoztürk, In situ Raman studies on cement paste prepared with natural pozzolanic volcanic ash and Ordinary Portland Cement, *Constr. Build. Mater.* 148 (2017) 444–454. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.05.016.
- [176] G. Li, J. Yue, C. Guo, Y. Ji, Influences of modified nanoparticles on hydrophobicity of concrete with organic film coating, *Constr. Build. Mater.* 169 (2018) 1–7. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.02.191.
- [177] B. Drugă, N. Ukrainczyk, K. Weise, E. Koenders, S. Lackner, Interaction between wastewater microorganisms and geopolymer or cementitious materials: Biofilm characterization and deterioration characteristics of mortars, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 134 (2018) 58–67. doi:10.1016/j.ibiod.2018.08.005.
- [178] V.O. Harbulakova, A. Estokova, N. Stevulova, A. Luptáková, K. Foraiova, Current trends in investigation of concrete biodeterioration, *Procedia Eng.* 65 (2013) 346–351. doi:10.1016/j.proeng.2013.09.053.
- [179] J.H. Kim, A. Mirzaei, H.W. Kim, S.S. Kim, Novel superamphiphobic surfaces based on micro-nano hierarchical fluorinated Ag/SiO₂ structures, *Appl. Surf. Sci.* 445 (2018) 262–271. doi:10.1016/j.apsusc.2018.03.148.
- [180] M.J. Aira, V. Jato, A.M. Stchigel, F.J. Rodríguez-Rajo, E. Piontelli, Aeromycological study in the Cathedral of Santiago de Compostela (Spain), *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 60 (2007) 231–237. doi:10.1016/j.ibiod.2007.02.007.
- [181] J. Luo, X. Chen, J. Crump, H. Zhou, D.G. Davies, G. Zhou, N. Zhang, C. Jin, Interactions of fungi with concrete: Significant importance for bio-based self-healing concrete, *Constr. Build. Mater.* 164 (2018) 275–285.
- [182] V.S. Ramachandran, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin, A.H. Delgado, *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*, 2002. www.williamandrew.com.
- [183] V.S. Ramachandran, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin, A.H. Delgado, *Handbook of thermal analysis of construction materials*, 2003. doi:10.1016/S0040-6031(03)00230-2.
- [184] M. Jalal, A. Pouladkhan, O.F. Harandi, D. Jafari, Comparative study on effects of Class F fly ash, nano silica and silica fume on properties of high performance self compacting concrete, *Constr. Build. Mater.* 94 (2015) 90–104..
- [185] A. Heidari, D. Tavakoli, A study of the mechanical properties of ground ceramic powder concrete incorporating nano-SiO₂ particles, *Constr. Build. Mater.* 38 (2013) 255–264. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.07.110.
- [186] R.J. Kirkpartick, J.L. Yarger, P.F. McMillan, P. Yu, X. Cong, Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite, *Adv. Cem. Based Mater.* 5 (1997) 93–99.
- [187] E. Aprianti, P. Shafigh, R. Zawawi, Z.F. Abu Hassan, Introducing an effective curing method for mortar containing high volume cementitious materials, *Constr. Build. Mater.* 107 (2016) 365–377. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.12.100.
-